DE

L'ALLOTROPIE

ET DE

L'ISOMÉRIE

PAR

A. NAQUET,

Docteur en médecine, licencié ès sciences physiques.



PARIS

J.-B. BAILLIÈRE ET FILS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE,

Rue Hautefeuille, 19.

Londres, Hipp. BAILLIÈRE, 219, Regent street.



New-York, BAILLIÈRE brothers, 440, Broadway.

MADRID, C. BAILLY-BAILLIÈRE, CALLE DEL PRINCIPE, 11.

1860

DE

L'ALLOTROPIE

ET DE

L'ISOMÉRIE

Jusqu'à présent on n'a pas déterminé, d'une manière exacte, les caractères différentiels de l'*isomérie* et de l'*allotropie*. Souvent même on a confondu ces deux états des corps avec le *polymorphisme*.

Berzélius, dans l'ouvrage qu'il a publié en 1856, dit que le soufre, le phosphore, le carbone, etc., affectent plusieurs états allotropiques. M. Dumas, dans son *Cours de philosophie chimique*, publié en 1837, désigne par le nom de polymorphisme ces mêmes états du carbone, du phosphore, du soufre, etc.; car l'expression *allotropie* n'ayant été créée que plus tard par Berzélius, M. Dumas ne reconnaît que des corps dimorphes et isomères.

Dans le même ouvrage, page 294, M. Dumas dit : « Faites, par exemple, du bi-iodure de mercure à froid ; « il sera d'une belle couleur rouge ; c'est celle que vous « admirez dans la substance que renferme ce flacon.

« Mais distillez-le; de rouge qu'il était, il devient d'un
« beau jaune citron. Il prend la couleur que vous voyez
« dans le produit sublimé à la voûte de cette cornue.....
« Mais que j'écrase cet iodure jaune en appuyant forte-
« ment sur lui, avec une baguette de verre, aussitôt,
« dans tous les points touchés, la couleur jaune fait place
« à la couleur primitive..... D'ailleurs on s'est assuré
« que le changement de couleur est accompagné d'un
« changement dans la forme cristalline. » Ainsi, pour M. Dumas, la différence de coloration du bi-iodure de mercure tient uniquement à une différence de cristallisation. C'est un phénomène de polymorphisme.

Ouvrons maintenant l'ouvrage de Berzélius. Nous y lisons : « Quelquefois on parvient à faire passer une com-
« binaison d'un état isomérique dans l'autre. » Et à ce sujet, le savant chimiste cite, comme exemple, la transformation facile de l'iodure rouge de mercure en iodure jaune, et celle de l'iodure jaune en iodure rouge. Pour Berzélius, l'iodure jaune et l'iodure rouge de mercure sont des corps isomères.

J'ai tenu à citer ces faits, afin qu'il fût bien démontré que, si les exemples des corps dimorphes, allotropes ou isomères, sont assez nombreux pour qu'un chimiste, qui les connaîtrait tous, puisse saisir la différence qui existe entre eux, cette différence, cependant, ne se trouve clairement décrite nulle part. D'après cela, on comprendra aisément qu'il est très-difficile de donner de l'isomérie et de l'allotropie une définition précise, complète.

La nature ne procède jamais par sauts brusques. Elle ne nous présente jamais un phénomène isolé. On

peut établir que toutes les fois qu'un fait se rencontre seul, tous ceux qui lui ressemblent n'ont point encore été découverts. Et de même que la nature ne nous offre pas des faits isolés mais des séries de faits, de même elle ne nous offre pas non plus des séries isolées, mais des séries de deuxième ordre dont chaque terme est constitué par une des séries précédentes. C'est ainsi que tous les phénomènes qui sont du ressort d'une même série, se relient entre eux, et que toutes les sciences s'unissent et se prêtent un mutuel appui pour former la science universelle.

Ces principes admis, on sera moins tenté de chercher pour les mots qui désignent certains groupes de faits, une définition absolue. En effet, les séries de phénomènes sont elles-mêmes sériées, et la classification sériaire est caractérisée par la différence toujours constante et extrêmement légère, qui sépare deux termes voisins. Il en résulte que s'il est possible de diviser une série en plusieurs parties, et d'assigner à chacune d'elles des caractères distinctifs pris de leurs moyens termes, néanmoins, les termes extrêmes doivent participer à la fois des propriétés des deux groupes qu'ils séparent, et ces groupes ne peuvent être distingués par des propriétés d'une valeur absolue.

Le fait absolu, LA LOI, c'est le groupement en série. Quant aux groupements en classes, ordres, familles, ce ne sont là que des divisions artificielles, très-utiles, sans doute, à l'étude de la série entière, mais qui ne peuvent avoir qu'une valeur relative.

Cette digression était indispensable pour bien faire apprécier les difficultés que l'on rencontre, dès que l'on

veut définir le polymorphisme, l'allotropie et l'isomérie. Il existe, en effet, une grande série de phénomènes dont le *polymorphisme* constitue les premiers termes, — l'*allotropie*, les termes intermédiaires, — et l'*isomérie*, les termes extrêmes. Cherchons donc, dans nos définitions, à donner une idée claire de l'isomérie, de l'allotropie et du polymorphisme, sans nous inquiéter si nous laissons en dehors certains faits dont le classement est difficile, défaut inhérent d'ailleurs à toute classification de ce genre.

Voici l'ordre que j'ai cru devoir adopter dans ce travail :

1° J'examinerai ce que l'on entend par polymorphisme ;

2° Je déterminerai les acceptions diverses dans lesquelles on peut prendre le mot : allotropie ; et parmi ces acceptions, je choisirai celle qui me paraîtra le plus en harmonie avec les faits ;

3° Je définirai de la même manière l'isomérie ;

4° J'essayerai de donner du polymorphisme, de l'allotropie et de l'isomérie une théorie satisfaisante ;

5° Je passerai en revue les faits d'allotropie les plus importants ;

6° Je suivrai la même marche en ce qui a trait aux phénomènes d'isomérie ;

7° Enfin, je montrerai l'accord de ces faits avec mes théories et mes définitions.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

DU POLYMORPHISME.

Les solides que l'on peut dissoudre, fondre, ou volatiliser, sont généralement susceptibles d'affecter des formes définies, toujours les mêmes lorsqu'elles sont produites dans les mêmes conditions (1). Si l'on dissout un morceau de soufre dans le sulfure de carbone, qu'on abandonne cette dissolution à l'évaporation spontanée, on obtient ce métalloïde cristallisé en jolis octaèdres du quatrième système, et, quel que soit le nombre de fois que l'on répète cette expérience, le résultat sera toujours le même ; mais si l'on change les conditions de l'expérience, qu'au lieu de permettre aux molécules du soufre, à l'aide d'un dissolvant approprié, de cristalliser à la température ambiante, on cherche à produire la cristallisation par voie de fusion, c'est-à-dire à une température de 110°, on n'obtient plus des octaèdres comme dans l'ex-

(1) Il est probable que cette propriété appartient à tous les solides, bien que jusqu'ici il nous ait été impossible de la démontrer chez quelques-uns d'entre eux. Ainsi, l'on n'a pu jusqu'à présent obtenir artificiellement la cristallisation du carbone, que la nature nous offre cependant à l'état de diamant.

périence précédente, mais des prismes à base rhombe, dérivés du cinquième système.

Les corps solides ont donc la propriété d'affecter, non-seulement des formes définies, mais encore, dans certains cas, des formes incompatibles. C'est à cette propriété qu'on a donné le nom de polymorphisme. D'accord sur ce point avec les idées émises par M. Dumas en 1837, et vérifiées depuis par les expériences de M. Pasteur, nous appliquerons ce mot de polymorphisme aux changements de formes des solides, et aux changements corrélatifs qui surviennent dans l'ensemble de leurs propriétés physiques.

Prenons un exemple : Le proto-iodure rouge de mercure HgI, jouit de la propriété de devenir jaune, lorsqu'on le sublime, et de reprendre la couleur rouge dès qu'on le broie. Les formes cristallines qu'il affecte dans ces deux états sont différentes. Il est donc permis de supposer que la même cause qui lui fait avoir deux formes, lui fait aussi avoir deux couleurs ; que les changements survenus simultanément dans deux de ses propriétés physiques, sont le résultat d'un seul et même ébranlement moléculaire ; qu'en un mot, le changement de couleur est, comme le changement de forme, rapportable à la série de phénomènes qu'on désigne sous le nom de polymorphisme.

Les solides, dans certains cas, peuvent offrir passage aux rayons lumineux, et ces rayons affectent, en les traversant, certaines modifications. Tantôt ces modifications se bornent à une simple déviation, tantôt le rayon lumineux se dédouble en deux rayons polarisés à angle

droit, et tantôt le rayon de lumière, préalablement polarisé, qu'on fait passer à travers un cristal, se modifie de telle façon, que le plan de polarisation se trouve dévié d'un certain nombre de degrés, à droite ou à gauche.

Il existe un rapport constant entre ces divers phénomènes et la cristallisation. Les solides sont-ils cristallisés dans le système cubique, — ils ne présentent que la réfraction simple qui ne dépend point de la forme, et que l'on trouve dans les liquides et les gaz, mais la lumière ne s'y polarise jamais. Les solides sont-ils cristallisés dans un système irrégulier, c'est-à-dire, dans un système autre que le système cubique, — ils sont doués de la double réfraction ; ils polarisent la lumière. Enfin, place-t-on une lame de certains corps, de quartz, par exemple, sur le trajet d'un rayon de lumière polarisée, le plan de polarisation se trouve dévié d'un certain nombre de degrés, à droite ou à gauche ; car il y a des cristaux de quartz qui dévient les uns à droite, les autres à gauche (et cela d'une quantité absolument égale). Or M. Herschell, en examinant attentivement des cristaux de quartz appartenant à ces deux variétés, s'aperçut que ces cristaux présentaient des facettes hémiédriques non superposables, bien que leur forme fût d'ailleurs identique. Ceux de ces cristaux qui présentaient le pouvoir rotatoire à gauche, étaient hémièdres à gauche, c'est-à-dire que, de quelque manière qu'on retournât le cristal, les facettes hémiédriques étaient toujours à gauche de l'observateur. Au contraire, ceux de ces cristaux qui tournaient à droite, étaient hémièdres à droite. M. Herschell en conclut qu'il

pourrait bien y avoir un rapport entre l'hémiédrie et le pouvoir rotatoire du quartz.

Depuis, M. Pasteur a généralisé et démontré cette proposition. Il a trouvé dans le règne organique bon nombre de substances douées du pouvoir rotatoire, et toujours, il a remarqué que celles qui tournaient a gauche étaient hémièdres à gauche, que celles qui tournaient à droite étaient hémièdres à droite. Il a démontré en outre qu'en combinant les deux variétés d'un même corps douées de pouvoirs rotatoires inverses, on peut produire un corps nouveau jouissant de caractères chimiques un peu différents, et qui se distingue surtout par la propriété d'être dénué et d'hémiédrie et de pouvoir rotatoire. Il était donc évident que la même cause qui donnait naissance à la dyssimétrie dans les cristaux, produisait la faculté de tourner à droite ou à gauche. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

Parmi les corps qui jouissent du pouvoir rotatoire, il en est, comme le quartz, qui n'ont cette propriété qu'à l'état solide et cristallisé, et qui la perdent dès que le cristal est détruit, soit par voie de dissolution, soit autrement ; d'autres, au contraire, ne la manifestent que lorsqu'on les dissout. Dans ce dernier cas, la modification du corps est plus intime que dans le premier ; et, tandis que les premiers de ces phénomènes se rangent naturellement à côté de ceux que nous avons désignés sous le nom de polymorphisme, les seconds s'en détachent, et doivent se placer dans l'une des deux séries dont l'étude fait l'objet de cette thèse.

Il est encore quelques phénomènes que M. Dumas

désigne sous le nom de *polymorphisme*, par exemple, les changements de coloration et de consistance qui surviennent dans les liquides et les solides sous l'action de la température, le maximum de densité de l'eau, etc.

Les faits que nous venons de citer, tous rapportables à une même cause et formant une même série, vont nous permettre de définir le mot de *polymorphisme*, qui sert, en général, à les désigner.

Le polymorphisme est la propriété que possèdent des corps, chimiquement semblables, de jouir de propriétés physiques différentes, selon les conditions dans lesquelles ils sont placés.

Le polymorphisme s'applique donc exclusivement aux propriétés physiques; c'est ce qui le différencie de l'allotropie et de l'isomérie (1).

CHAPITRE II.

DE L'ALLOTROPIE ET DE L'ISOMÉRIE.

Jusqu'ici nous n'avons vu de modification se produire que dans les propriétés physiques des corps. Il est facile de concevoir que ces modifications puissent donner naissance à des propriétés chimiques différentes. Dans ce cas, on a des faits d'allotropie ou d'isomérie. Mais si l'allotropie et l'isomérie ont ce caractère commun qui

(1) Cette définition nous permettra de désigner par le nom de *polyphormisme* les différents états qu'affectent des substances non cristallisables.

les différencie du polymorphisme, quel est le caractère qui les distingue entre elles? Ici règne une grande incertitude, une grande confusion. Je laisse parler Berzélius. « Tout corps composé, tant qu'il possède ses propriétés « inaltérées, possède toujours le même nombre relatif « d'atomes de corps simples. Mais, d'un autre côté, les « mêmes corps élémentaires, réunis dans un même nombre relatif d'atomes, ne produisent pas toujours des « combinaisons douées des mêmes propriétés (suivent « des citations) ; et nous désignons la loi par laquelle « les mêmes corps élémentaires, réunis dans les mêmes « proportions, peuvent donner naissance à des combinaisons douées de propriétés différentes, par le nom « d'*isomérie*.

« La seconde espèce d'isomérie est d'une nature « différente. Plusieurs corps élémentaires ont la propriété singulière d'affecter, sous l'influence de certaines circonstances qui ne sont pas encore déterminées, un état extérieur, ou des formes différentes, « qu'ils paraissent conserver dans plusieurs combinaisons. (Suivent des exemples.) Nous désignons ce fait « par le nom d'*allotropie* (1). »

Ainsi, pour Berzélius, l'isomérie serait la faculté que nous offre un même corps de pouvoir posséder des propriétés différentes. Les corps simples et les corps composés seraient soumis à cette loi. Seulement, l'isomérie des corps simples prendrait le nom d'*allotropie*.

Cette manière de voir de l'illustre chimiste ressort

(1) Berzélius, *Traité de chimie*, traduction française, 1856 ; p. 21-22.

encore de ce passage écrit par lui en 1841, dans le *Rapport annuel sur les progrès de la chimie*, p. 7 : « Je « rappellerai à cette occasion que le mot *isomérie*, qui « désigne des corps différents, composés du même nom- « bre d'atomes, des mêmes éléments, ne peut pas être « employé pour désigner la cause de dissemblance dans « les propriétés, telles qu'on en rencontre dans le soufre, « le carbone, le silicium, et peut-être quelques autres « encore. Le mot *isomérie* exprime le rapport qui existe « entre le formiate éthylique et l'acétate méthylique, « mais il n'est pas applicable aux états différents que « peuvent affecter les corps simples, et où ils possèdent « des propriétés différentes. Peut-être devrait-on rem- « placer ce nom par une autre dénomination mieux « adaptée, telle que *allotropie* (de ἀλλότροπος, qui signifie « d'une qualité différente), ou bien état allotropique. »

Cette définition de l'allotropie ne me paraît pas satisfaisante. Je m'y serais tenu cependant, pour éviter de prendre un mot connu dans une acception différente de celle qu'on lui donne généralement. Mais comme d'autres chimistes ont pris le mot *allotropie* dans des sens différents, j'ai cru devoir faire cesser la confusion en cherchant une définition plus en harmonie avec les faits.

« L'action de la chaleur sur l'hydrate ferrique et sur « l'acétate, produit des résultats entièrement compara- « bles, dit M. Péan de Saint-Gilles (1). Elle détermine « d'abord une élimination partielle d'eau et d'acide ; puis « lorsqu'elle est prolongée, elle détruit peu à peu les

(1) *Annales de chimie et de physique*, janvier 1856 ; t. XLVI, p. 47.

« propriétés basiques de l'oxyde de fer qui paraît subir « une véritable transformation allotropique. » Pourquoi allotropique et non isomérique? Si l'allotropie est l'isomérie des corps simples, l'oxyde de fer hydraté ne peut, en aucune façon, subir des transformations allotropiques; et si M. Péan de Saint-Gilles se sert de cette expression, c'est que le mot *allotropie* n'a pas pour tous les chimistes une signification identique.

Je ne reviendrai pas à la définition de Berzélius. Si l'allotropie est l'isomérie des corps simples, il est inutile d'encombrer la science d'un mot nouveau. La propriété étant la même dans les corps élémentaires et dans les corps composés, il serait plus naturel d'appliquer toujours à cette propriété le nom d'*isomérie*. Si donc je conserve le mot *allotropie*, et si j'essaye de le définir, c'est qu'instinctivement on a groupé sous cette dénomination une classe de phénomènes qui me paraissent distincts des phénomènes d'isomérie.

J'ai dit qu'un même corps pouvait, dans certains cas, être modifié dans ses propriétés chimiques. Ce sera le degré plus ou moins élevé de cette modification qui constituera l'*allotropie* ou l'*isomérie*. Un corps peut-il, dans des conditions données, se présenter à nous, sous deux états doués de caractères chimiques différents? Si l'on peut le faire passer facilement de l'un à l'autre de ces deux états, on aura affaire à deux états allotropiques; si, au contraire, ces deux états sont assez éloignés pour n'avoir entre eux d'autres rapports que leur constitution commune; s'il est impossible de passer de l'un à l'autre, on aura un phénomène d'isomérie proprement dit.

M. Mitscherlich dit (1), en parlant du sélénium : « Le « sélénium présente donc deux états isomériques. C'est « un corps allotrope. » Il considère donc l'allotropie comme la propriété en vertu de laquelle un même corps peut affecter plusieurs états isomériques. Cette définition correspond, comme nous allons le prouver, à celle que nous avons donnée.

Lorsque deux états différents d'un corps, ayant même composition, sont assez rapprochés pour pouvoir se transformer l'un dans l'autre, on voit aussitôt qu'il n'y a là qu'un seul corps, et l'on dit qu'il est allotrope. Mais, s'il y a entre ces deux états une différence telle, que tout passage de l'un à l'autre soit impossible, on ne peut désigner ces deux corps, si éloignés, par un nom commun, et dans ce cas il est difficile de dire que l'on a un corps allotrope. La définition que l'on déduit de la phrase de M. Mitscherlich se confond donc avec la mienne. Ce qui constitue l'allotropie, dans les deux définitions, c'est le passage possible d'un corps d'un état moléculaire à un autre état, qui en diffère par des caractères chimiques.

L'allotropie étant ainsi définie, l'isomérie se définit d'elle-même. *C'est la propriété en vertu de laquelle des corps, qui contiennent les mêmes éléments dans les mêmes proportions, jouissent néanmoins de propriétés assez éloignées pour qu'à l'aide de l'un on ne puisse jamais obtenir l'autre.*

Je me résume. Il y a entre l'isomérie et l'allotropie

(1) *Annales*, 3ᵉ série, t. XLVI, p. 306.

une différence semblable à celle qui existe, en histoire naturelle, entre la race et l'espèce. L'allotropie ne fait que des races; l'isomérie fait des espèces distinctes.

Cherchons maintenant une explication rationnelle de ces phénomènes.

Étant donné un corps composé, dans la molécule duquel il n'entre pas de radicaux complexes, nous pouvons le considérer comme constitué de la manière suivante :

1° Par les atomes les plus petits possibles ou de premier ordre, dont la réunion constitue les molécules élémentaires;

2° Par les molécules de deuxième ordre, ou molécules des divers éléments qui concourent à la formation du corps composé;

3° Par les molécules de troisième ordre, ou molécules qui représentent l'équivalent du corps, qui possèdent les mêmes propriétés que ce corps dans son ensemble, et sont le dernier degré de division qu'on puisse atteindre sans le décomposer.

Les deux premières de ces propositions sont généralement acceptées; nous allons démontrer que la troisième n'est pas plus contestable.

Plusieurs chimistes, particulièrement M. Dumas, sont portés à croire qu'il existe une seule et même substance qui, par ses condensations successives, formerait tous les corps connus. S'il en est ainsi, il faut admettre que les derniers atômes de la matière sont tous également pesants.

Lorsque les mêmes chimistes, cherchant la raison de la loi des équivalents, veulent expliquer comment deux

corps entrent dans les combinaisons chimiques en quantités qui affectent toujours le même rapport, tout en variant avec chacun d'eux, ils supposent ces corps formés d'atomes. Ces atomes, en se juxtaposant, détermineraient les combinaisons ; il suffit dès lors de leur assigner des densités différentes dans les différents corps, pour comprendre que les quantités de matières les plus petites qui puissent intervenir dans les réactions de la chimie n'aient pas le même poids dans tous les corps.

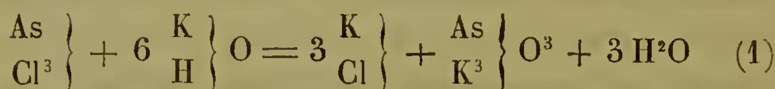
Cette théorie, qui n'est autre que la théorie atomique, semble, au premier abord, en opposition avec l'hypothèse citée plus haut. Elle assigne aux atomes des densités différentes, tandis que cette hypothèse suppose tous les atomes également denses. Mais cette opposition disparaît si l'on admet que les atomes chimiques sont constitués par une certaine quantité d'atomes plus petits. C'est là l'opinion de M. Dumas : « Maintenant, dit-il, si « vous voulez admettre avec moi que les phénomènes « chimiques sont satisfaits, dès qu'on suppose que les « masses qui représentent les équivalents aient des di-« mensions insensibles, et, de plus, que les masses équi-« valentes peuvent néanmoins renfermer encore des my-« riades d'atomes....., etc (1). »

Telle est la constitution d'un corps composé lorsqu'il n'entre pas de radicaux complexes dans sa molécule. Celle des corps simples est identique. Jadis on admettait pour eux un terme de moins. D'après les idées actuelles, l'identité est complète. On ne considère plus les compo-

(1) *Cours de philosophie chimique*, p. 317.

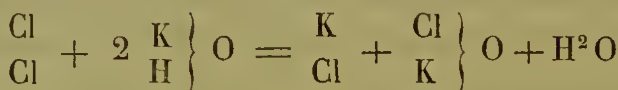
sés comme se formant par l'union immédiate de deux molécules simples ; on admet que les corps simples sont le résultat de la combinaison de leurs atomes de second ordre avec eux-mêmes, et que les combinaisons proprement dites ont lieu par double décomposition entre les éléments constituants des corps mis en présence. Les formules rationnelles suivantes montrent parfaitement l'identité de la constitution des corps composés et de la constitution des corps simples.

Fait-on réagir du chlorure d'arsenic sur de la potasse, on obtient de l'arsénite de potasse et du clorure potassique :



$$\left.\begin{matrix}As\\Cl^3\end{matrix}\right\} + 6 \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O = 3 \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}As\\K^3\end{matrix}\right\} O^3 + 3\,H^2O \quad (1)$$

Fait-on réagir le chlore libre, c'est-à-dire le chlorure de chlore sur la potasse, on obtient du chlorure de potassium et de l'hypochlorite de potasse, par une réaction analogue :



$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2 \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O = \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} O + H^2O$$

Je n'entrerai pas dans de plus amples détails sur cette question, si bien traitée d'ailleurs dans l'admirable ouvrage de Gerhardt. Je reviens à mon sujet.

Un corps contenant nécessairement, même dans les cas les moins compliqués, des molécules de trois ordres, ces molécules pourront chacune se grouper de différentes

(1) $H = 1$, $O = 16$, $C = 12$.

manières : d'où, pour chaque corps, trois espèces de modifications possibles :

1° Les molécules de troisième ordre peuvent affecter plusieurs groupements différents. Dans ce cas, on obtient des phénomènes de polymorphisme. Les propriétés physiques sont changées. Les caractères chimiques restent les mêmes, puisque l'ordre, suivant lequel sont unis les éléments qui constituent les molécules physiques, n'a pas varié.

2° Les molécules secondaires, c'est-à-dire les molécules de chacun des éléments qui concourent à former la molécule physique, peuvent se grouper de diverses façons pour engendrer cette molécule. Dès lors, les phénomènes chimiques sont changés. On conçoit cependant qu'ils ne soient pas altérés au point de produire des corps incapables de se transformer les uns dans les autres. Dans ce cas, on a des phénomènes d'allotropie.

3° Les atomes de premier ordre peuvent se grouper d'une façon différente pour constituer les molécules élémentaires de chaque radical. De là, des différences suffisantes pour empêcher que les corps qui en résultent puissent se réduire les uns dans les autres ; de là, en un mot, des phénomènes d'isomérie. Ainsi le raisonnement nous démontre que les mêmes éléments réunis en mêmes proportions doivent donner naissance à trois ordres de corps : les premiers ne différant que par leurs caractères physiques ; les seconds par leurs caractères chimiques, mais réductibles les uns dans les autres ; les troisièmes différant par leurs propriétés chimiques, et irréductibles les uns dans les autres. De plus, nous ob-

servons des phénomènes appartenant aux trois ordres que nous venons d'indiquer. Enfin, la science nous fournit trois mots appliqués indistinctement jusqu'ici à ces trois ordres de phénomènes, les mots, *polymorphisme*, *allotropie*, *isomérie*. Pourquoi ne pas donner à chacune de ces expressions une signification précise? pourquoi chacune d'elles n'exprimerait-elle pas un des différents états dont je viens de parler?

L'isomérie est donc le résultat d'un changement survenu dans les relations qui existent entre les atomes de l'ordre le plus bas.

Bien qu'on ne se rende pas compte de ce changement pour tous les cas d'isomérie connus, ces cas sont néanmoins assez nombreux aujourd'hui pour que l'on puisse déterminer, avec un certain degré de certitude, les causes de l'isomérie de certains composés.

Nous savons, par exemple, qu'il existe une quantité considérable de carbures d'hydrogène isomères. Tels sont :

Le méthylène. . .	$C\,H^2$
L'éthylène	C^2H^4
Le propylène. . .	C^3H^6
Le butylène. . . .	C^4H^8
L'amylène	C^5H^{10}
Le caprylène . . .	C^8H^{16}
Etc., etc.	etc.

Ces formules montrent clairement que les différences, qui existent dans les propriétés physiques et chimiques de ces corps, s'expliquent sans que l'on soit obligé de

supposer des groupements divers aux molécules élémentaires qui entrent dans leur constitution. Ces formules sont représentées par le même volume de vapeur, deux volumes. Il en résulte que, sous un volume égal, le caprylène $C^8 H^{16}$ contient huit fois autant de carbone et huit fois autant d'hydrogène que le méthylène $C H^2$. On ne peut donc plus s'étonner de voir ces composés présenter des propriétés distinctes, puisqu'il y a une différence si grande entre l'éloignement de leurs atomes.

Cette condensation peut provenir de ce que les molécules d'hydrogène et de carbone se sont, pour ainsi dire, tassées dans les carbures les plus élevés. Elle peut provenir aussi de ce que les atomes primitifs qui constituent les molécules de carbone et d'hydrogène se sont rapprochés.

Dans cette hypothèse, un atome de carbone, par exemple, contiendrait, dans les carbures élevés, une quantité de substance plus considérable que dans les carbures inférieurs. Le carbone se trouverait donc, dans chacun de ces composés, avec un équivalent différent.

Si les raisons que j'ai données pour expliquer l'allotropie et l'isomérie sont exactes, on doit se prononcer en faveur de cette seconde hypothèse. Mais comme il y a des faits qui paraissent la combattre, nous allons d'abord les réfuter.

1° Les carbures d'hydrogène, dira-t-on, se transforment les uns dans les autres, puisqu'on obtient les inférieurs en faisant agir une température très-élevée sur les supérieurs.

Il ne faut pas oublier : que les carbures d'hydrogène sont des corps organiques ; que tous les corps organiques

sont décomposés par la chaleur, et que la plupart d'entre eux donnent des carbures d'hydrogène par la calcination, sans être isomères avec eux avant d'avoir subi l'action de la chaleur. On ne peut donc rien conclure de ce fait.

2° Si l'on prend un des carbures d'hydrogène neutres, — d'où dérivent les homologues du gaz oléfiant, par soustraction de H^2, — l'hydrure de propile $C^3 H^8$, par exemple, on remarque que l'on peut substituer à l'hydrogène, molécule par molécule, du chlore, du brome, etc. Si la condensation de l'hydrogène provenait de l'augmentation de son équivalent, on ne concevrait pas comment le chlore ou le brome pourraient le séparer de ces composés avec son équivalent ordinaire.

Ces faits suffisent, il est vrai, à éloigner l'hypothèse qui attribuerait à l'hydrogène des équivalents divers, mais non à empêcher de l'admettre en faveur du carbone. La condensation des atomes primitifs ne porte que sur ce dernier élément, qui élève, en même temps que son équivalent, sa capacité en saturation. Je m'explique.

Prenons l'hydrure de méthyle CH^4. Le carbone y est représenté par un équivalent égal à 12, et il est tétra-atomique puisqu'il exige pour sa saturation 4 atomes d'hydrogène que l'on peut remplacer par 4 radicaux monoatomiques quelconques ; et que, en lui enlevant successivement 1, 2, 3 molécules d'hydrogène sans les remplacer, on transforme ce corps en radicaux mono, bi, triatomique.

Prenons maintenant l'hydrure d'éthyle, C^2H^6. Le carbone y entre encore pour un seul équivalent, mais cet équivalent est devenu égal à C^2, c'est-à-dire à 24.

De plus, en même temps que son équivalent s'est élevé de 12 unités, sa capacité de saturation s'est élevée de 2; de sorte que de tetra il est devenu sex-atomique. En effet, on peut dans l'hydrure d'éthyle remplacer, molécule par molécule, tout l'hydrogène par du chlore, et produire ainsi un chlorure sex-atomique $C^2 Cl^6$.

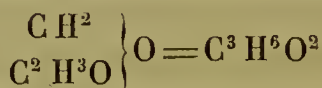
Ainsi nous pouvons supposer qu'à chaque terme de la série (en montant, bien entendu), l'équivalent du carbone augmente de 12, et sa capacité de saturation de deux unités. Cette hypothèse explique les faits aussi bien que toutes les autres. Elle a, en outre, l'avantage de laisser subsister la théorie que j'ai proposée pour expliquer la différence qui existe entre l'allotropie et l'isomérie, théorie qui, seule, pour le moment, satisfait l'intelligence. Je m'y rattache donc, tout en déclarant que je ne lui attribue qu'une valeur d'hypothèse.

Quoi qu'on en pense, et quel que soit le mode selon lequel les condensations s'effectuent, il est un fait avéré, — c'est qu'il suffit pour changer les propriétés d'un composé, que la quantité de matière qu'il contient sous un volume donné varie, bien que, d'ailleurs, ses éléments se trouvent toujours unis dans les mêmes rapports.

Les corps qui doivent leur isomérie à des condensations différentes se nomment *polymères*. Ceux qui la doivent à une autre cause ont reçu le nom de *métamères*.

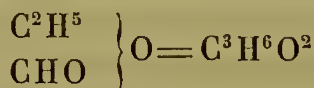
Dans son *Cours de philosophie chimique*, M. Dumas, après avoir parlé des divers carbures d'hydrogène que j'ai cités, s'occupe de plusieurs autres corps, et particulièrement de l'acétate de méthyle et du formiate d'éthyle, dont l'isomérie, dit-il avec raison, ne peut provenir que

de la manière dont sont groupées les molécules, puisque la composition, l'équivalent et la densité de vapeur sont les mêmes. (Il était nécessaire à cette époque de dire l'équivalent et la densité de vapeur, puisqu'on ne ramenait point toutes les formules à un même volume.) Nous formulons aujourd'hui l'acétate de méthyle :



$$\left.\begin{matrix} CH^2 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O = C^3H^6O^2$$

et le formiate d'éthyle :



$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ CHO \end{matrix}\right\} O = C^3H^6O^2$$

Il est impossible ici d'expliquer l'isomérie par l'état du carbone, comme nous l'avons fait pour les carbures d'hydrogène homologues du gaz oléfiant et du gaz des marais. En effet, dans l'acétate de méthyle comme dans le formiate d'éthyle, le carbone semble entrer à la fois avec les deux équivalents 12 et 24, avec les deux capacités de saturation 4 et 6, d'où il résulte que la théorie que j'ai présentée pour expliquer les faits d'isomérie paraît être en défaut. Il n'en est rien cependant.

On a donné le nom de *radical* à toute molécule simple, ou à tout groupement de molécules, capable : soit de se transporter d'une combinaison chimique dans l'autre par voie de double décomposition, soit d'être isolé et de s'unir, par synthèse directe, avec les corps pour lesquels il a de l'affinité. Il n'y a d'ailleurs, entre les radicaux simples et les radicaux composés, d'autre différence que celle

qui résulte du fait même de la composition de ces derniers. Les uns et les autres se comportent exactement de la même manière dans toutes les réactions.

On n'a aucune peine à admettre que deux corps simples, en s'unissant à deux autres corps simples, puissent produire des combinaisons différentes. Il ne faut donc pas s'étonner, lorsqu'on voit deux radicaux composés, de nature diverse, donner naissance à des combinaisons différentes, en s'unissant à deux autres radicaux composés, de nature également diverse.

Ces prémisses admises, il est facile de se rendre compte de l'isomérie du formiate d'éthyle et de l'acétate de méthyle. La molécule du premier de ces corps représente une molécule d'eau, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le radical éthyle et l'autre par le radical formyle. La molécule du second de ces éthers représente, de son côté, une molécule d'eau, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le méthyle, tandis que l'autre l'est par l'acétyle. Il est vrai que, dans l'acétyle, le carbone entre avec un équivalent égal à 24, et une capacité de saturation égale à 6, comme dans l'éthyle ; mais l'acétyle et l'éthyle n'ont point la même composition, puisque dans l'un de ces radicaux il y a une molécule d'oxygène biatomique O, en remplacement de deux des molécules d'hydrogène qu'on rencontre dans l'autre. Il est également exact de dire que dans le méthyle comme dans le formyle, le carbone entre avec un équivalent égal à 12 et une capacité de saturation égale à 4 ; mais le formyle et le méthyle diffèrent par leur composition, puisque l'un de ces radicaux contient trois

atomes d'hydrogène, tandis que dans l'autre, deux de ces atomes sont remplacés par une molécule d'oxygène.

Le méthyle et le formyle d'une part, l'acétyle et l'éthyle de l'autre, diffèrent par conséquent entre eux, tout autant et même plus, que le chlore ne diffère du brome par exemple.

Dès lors, il est évident que ces deux radicaux si différents, en se combinant à deux autres radicaux qui présentent entre eux des différences aussi grandes, doivent donner naissance à deux produits qui diffèrent aussi ; et il suffit, pour se faire une idée de l'isomérie de l'acétate d'éthyle et du formiate de méthyle, de supposer que dans chacun de ces composés les radicaux, dont il vient d'être question, existent tout formés. Sans doute cela peut ne pas être vrai, mais il est fort probable qu'il y a dans ces corps des groupes distincts fonctionnant comme nous venons de l'indiquer, — que ce soient ceux que les réactions nous portent à admettre, ou que c'en soient d'autres. Ce ne sont là que des hypothèses ; malheureusement il nous est impossible de connaître, d'une manière absolue, comment, dans un corps, les molécules sont groupées ; et, dès que les cas d'isomérie ne sont plus explicables par des différences de condensation, les raisons que nous en donnons sont nécessairement hypothétiques.

On essayera peut-être de retourner contre nous cette explication. Vous sortez, dira-t-on, des suppositions que vous avez basardées pour appuyer la distinction que vous avez voulu établir entre l'allotropie et l'isomérie. Quels que soient vos arguments, il n'est pas moins constant que l'acétate méthylique et le formiate éthylique

ne diffèrent que par la place relative que l'hydrogène et l'oxygène occupent dans chacun d'eux, c'est-à-dire par une de ces différences de groupements moléculaires que vous considérez comme caractéristiques de l'allotropie, bien que votre définition vous oblige de considérer ces deux corps comme isomères, puisqu'ils ne peuvent se transformer l'un dans l'autre.

Il est facile de réfuter cette objection :

Si j'ai pu assimiler aux corps simples les corps composés dans lesquels il n'entre que des radicaux simples, et dire qu'ils contiennent trois catégories de molécules seulement, je ne saurais établir la même confusion entre les corps simples et les corps composés dans lesquels fonctionnent des radicaux complexes. Ici, au lieu de trois séries de molécules, nous en rencontrons quatre :

A. Les atomes primitifs qui composent les molécules des éléments simples ;

B. Les molécules de chacun des éléments simples qui entrent dans la constitution des radicaux composés, ou molécules de deuxième ordre ;

C. Les masses qui représentent l'équivalent de chaque radical composé, ou molécules de troisième ordre;

D. La molécule de quatrième ordre, c'est-à-dire, le degré ultime de division auquel on peut réduire le corps composé lui-même sans le détruire.

Le deuxième terme de cette série correspond évidemment, par sa complication, au premier terme que j'ai

admis pour les corps élémentaires, et, pour les corps composés à radicaux simples ; et les faits d'isomérie qui en dépendent, sont par là même des faits d'isomérie véritable. Quant aux changements qui surviennent dans le groupement ou la condensation des atomes qui constituent le premier terme de cette série, ils modifient sans doute très-profondément la nature des corps ; mais les modifications sont déjà assez intenses lorsqu'elles dépendent des molécules de deuxième ordre, pour qu'il ne soit pas utile d'exprimer les autres par un nom particulier. Il m'est donc permis de désigner indifféremment, par le nom d'*états isomériques*, les états produits par les changements survenus dans la place qu'occupent, relativement les uns aux autres, soit les atomes de premier, soit les atomes de second ordre. Ce n'est que si les différences portaient sur les atomes de troisième ordre, que l'on aurait affaire à des phénomènes d'allotropie. Les formules rationnelles suivantes feront comprendre mes idées :

Soit le formiate d'éthyle $\left.\begin{matrix} C^2\,H^5 \\ C\,H\,O \end{matrix}\right\}$ O. Pour produire une modification allotropique de ce corps, il faudrait, si mes idées sont justes, qu'on parvînt à changer la disposition des molécules de troisième ordre, c'est-à-dire des molécules d'éthyle, de formyle et d'oxygène. Ainsi, le corps dont la formule serait $\left.\begin{matrix} C^2\,H^5 \\ O \end{matrix}\right\}$ C H O, se présenterait à nous comme un état allotropique du formiate d'éthyle. Il en serait de même de celui qui aurait pour formule $\left.\begin{matrix} O \\ C\,H\,O \end{matrix}\right\}$ $C^2\,H^5$. Change-t-on, au contraire,

la disposition des atomes élémentaires dans chaque radical, modifie-t-on les positions respectives des atomes de deuxième ordre, on a un cas d'isomérie. Ainsi, l'acétate de méthyle $\left.\begin{matrix} C\ H^3 \\ C^2 H^3 O \end{matrix}\right\} O$ est un isomère du formiate d'éthyle.

Il ne faut pas oublier que ces formules ne sont pour moi que des moyens d'exposer clairement mes idées. Nous ignorons, non-seulement quelle est la disposition affectée dans le formiate d'éthyle, par l'éthyle, le formyle et l'oxygène, mais encore si l'éthyle et le formyle s'y trouvent tout formés. Cependant, nous avons le droit de supposer que ce corps renferme des radicaux, et qu'on lui ferait prendre certains états allotropiques, si l'on parvenait à changer la position relative de ces radicaux, quelles que soient d'ailleurs leur nature et leurs positions relatives.

J'ai dit qu'il y avait des cas, — ce sont les plus compliqués, — où l'isomérie paraissait être le résultat de changements survenus dans la disposition des molécules de deuxième ordre, et dans celle des atomes de premier ordre. En voici un exemple : M. Dumas, dans l'ouvrage cité plus haut, parle de l'alcool et de l'oxide de méthyle; il explique leur isomérie, en prétendant qu'ils n'ont pas le même équivalent bien que le degré de leur condensation soit le même. A l'époque de la publication de ce travail, on écrivait la formule de l'alcool $C^8\ H^{12}\ O^2$ (1),

(1) H = 1, C = 3, O = 8.

et celle de l'oxide de méthyle $C^4 H^6 O$. Or, en examinant ces deux formules, on voit que la composition centésimale des corps qu'elles représentent, est la même, bien qu'elles se rapportent, l'une à 4, et l'autre à 2 volumes de vapeur. Si donc elles exprimaient réellement leurs équivalents, ceux-ci seraient différents, la condensation restant égale, puisque les deux corps ont une densité de vapeur représentée par le même nombre, et cette particularité pourrait expliquer les différences que l'on remarque dans leurs propriétés.

J'ignore si, depuis cette époque, M. Dumas a abandonné cette théorie. Il n'existe aucune raison plausible pour rapporter les formules, les unes à 2, les autres à 4 volumes. Au contraire, tout porte à penser que l'équivalent en volume est le même pour tous les corps. Aussi représente-t-on, aujourd'hui, l'alcool ordinaire et l'oxide de méthyle, par une seule formule : $C^2 H^6 O$ (1). Leur isomérie ne peut donc résulter de la différence de leurs équivalents, mais bien de la manière dont sont groupées leurs parties constituantes.

L'alcool peut être considéré comme un hydrate d'oxide d'éthyle $\left.\begin{matrix} C^2 H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$; et l'éther méthylique, comme un oxide anhydre de méthyle $\left.\begin{matrix} C H^3 \\ C H^3 \end{matrix}\right\} O$. On conçoit dès lors, qu'étant constitués par des radicaux différents, ces corps puissent jouir de propriétés distinctes. Cela suffirait au besoin à expliquer qu'ils sont isomères, puisqu'ils diffè-

(1) C = 12. O = 16. H = 1.

rent par la manière dont sont groupés leurs atomes de deuxième ordre.

Cependant la différence est, ici, plus complète encore. Elle porte sur les atomes de deuxième et sur les atomes de premier ordre. Qu'est-ce en effet que le méthyle? C'est un radical mono-atomique dérivé du carbure d'hydrogène neutre $C\,H^4$, par soustraction d'un atome d'hydrogène. — Qu'est-ce que l'éthyle? C'est un radical mono-atomique dérivé, par une soustraction analogue, du carbure neutre $C^2\,H^6$. D'après ce que j'ai déjà dit, on comprend qu'ayant, dans le gaz des marais CH^4, un équivalent égal à 12, et dans l'hydrure d'éthyle $C^2\,H^6$ un équivalent égal à 24, le carbone doit intervenir de même dans le méthyle avec un équivalent égal à 12, et dans l'éthyle avec un équivalent égal à 24.

Dans ces deux radicaux, le carbone a conservé la capacité de saturation qu'il présente dans les carbures neutres d'où ils dérivent, ainsi que le démontre la tendance du méthyle et de l'éthyle à s'assimiler l'atome mono-atomique qui leur manque pour arriver aux types CX^4 et $C^2\,X^6$. Dès lors, dans l'alcool, il n'existe qu'une seule molécule de carbone. Mais cette molécule de carbone possède une quantité de matière deux fois plus forte, c'est-à-dire, un équivalent double de celui qui représente un atome de carbone dans l'oxide méthyle. D'autre part, tandis que l'hydrate d'oxide d'éthyle possède une seule molécule de carbone, l'oxide anhydre de méthyle en possède deux.

L'oxide de méthyle et l'alcool ordinaire diffèrent donc par la manière dont sont groupées leurs molécules de

deuxième ordre, et par l'état de condensation des molécules de carbone, c'est-à-dire, de quatrième ordre ; par suite, ils représentent un phénomène de l'isomérie la plus compliquée.

Je me suis assez étendu, je pense, sur les considérations théoriques que nécessitait le sujet. J'arrive maintenant à la seconde partie de mon travail.

DEUXIÈME PARTIE.

EXPOSITION DES FAITS D'ALLOTROPIE ET D'ISOMÉRIE LES MIEUX CONNUS.

CHAPITRE PREMIER.

DES ÉTATS ALLOTROPIQUES DES CORPS SIMPLES ET DE LEURS COMPOSÉS MINÉRAUX.

§ 1er.

Des états allotropiques de l'oxygène.

C'est avec une grande difficulté qu'on est parvenu à se rendre compte des modifications que subit l'oxygène. Je vais essayer d'exposer le plus clairement possible, les travaux successifs qui nous les ont fait connaître.

En 1785, Van Marum avait reconnu que l'oxygène devient odorant lorsqu'on le soumet à l'action répétée de l'étincelle électrique. Cette observation passa inaperçue tout d'abord. Vers 1840, M. Schœnbein appela l'attention des savants sur ce sujet. Il venait de découvrir que l'oxygène, qui se dégage au pôle positif d'une pile, est odorant; que pour produire cette odeur, il faut que l'électrode positif ne soit ni en charbon, ni en un métal oxi-

dable; que cette odeur est plus forte, lorsqu'on opère sur de l'eau acidulée que sur de l'eau pure; que certains sels, tels que les bromures et les iodures, l'empêchent de se manifester; qu'enfin, on la détruit en agitant le gaz odorant, avec du mercure ou de la poussière de charbon. Tous ces détails étaient exacts, bien qu'en 1843 M. Moleyns ait essayé de les nier, partiellement du moins, en prétendant qu'on pouvait dégager l'ozone en se servant de métaux électropositifs pour former l'électrode positif.

En 1845 (1), M. Schœnbein fit connaître le résultat de nouvelles expériences qu'il avait faites. Il venait de reconnaître que l'*électrolyse* de l'eau n'est point la seule source d'ozone, — (car tel est le nom qu'il avait donné au principe odorant dont je parle), — et qu'on peut encore l'obtenir soit en chauffant de l'acide sulfurique hydraté avec du peroxide de plomb ou du peroxide de manganèse, soit en oxidant lentement le phosphore en présence de l'air. Pour préparer l'ozone par ce dernier procédé, M. Schœnbein plaçait des bâtons de phosphore avec un peu d'eau, dans un grand flacon bien bouché. Après un certain temps, il retirait le phosphore et lavait le gaz, en introduisant de l'eau dans le flacon et agitant fortement. Il avait encore obtenu de l'ozone en mélangeant de la vapeur d'éther et de l'air, et en faisant passer le mélange sur de l'éponge de platine. M. Schœnbein avait étudié, en même temps, les propriétés de l'ozone, et avait trouvé que ce corps décompose l'iodure de potassium, qu'il jaunit d'abord et décolore ensuite;

(1) *Archives de l'électricité*, t. IV, p 533.

qu'il décolore les couleurs végétales ; et, qu'il transforme le ferrocyanure de potassium en ferricyanure.

Il essaya d'isoler l'ozone à l'état de pureté, en faisant agir l'air ozonisé sur de l'iodure de potassium. A cette époque il pensait avoir décomposé l'azote et avoir obtenu un radical analogue au chlore, radical, qui, uni à l'hydrogène constituerait l'azote, et il espérait obtenir ainsi un ozonure de potassium. L'expérience ne réussit point. M. Schœnbein n'obtint que de l'iodate de potasse.

Vers la fin de 1826, les travaux sur l'ozone se multiplièrent. La discussion à ce sujet devint générale. Fischer, Marignac et de Larive, Williamson et Dulk y prirent part successivement. Le travail de MM. Marignac et de Larive fit impression. M. Schœnbein avait abandonné sa première hypothèse sur la nature de l'ozone. Il considérait ce corps comme un acide nitreux. Puis renonçant à cette supposition, il avait admis que ce corps était un tritoxide d'hydrogène auquel il attribuait la formule HO^3 (1). Les expériences de MM. Marignac et de Larive renversèrent ces hypothèses, et introduisirent dans la science cette idée qui devait y rester, à savoir : que l'ozone est une modification allotropique de l'oxygène.

Voici les conclusions de ces chimistes (2) :

1° L'azote ne joue aucun rôle dans la production de l'ozone par la pile. Le gaz que l'on recueille dans le vide

(1) $H = 1.\ O = 8.$

(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XX.

est encore odorant après quatre jours, alors que l'azote a été complétement chassé.

2° En préparant l'ozone avec l'oxide de plomb et l'acide sulfurique, on obtient un gaz qui ne décolore pas le tournesol, mais qui le rougit. Ce gaz n'est pas de l'ozone, mais de l'acide hypoazotique.

2° On amène l'air à un degré d'ozonisation très-marqué en lui faisant traverser un long tube où ont été disposés des bâtons de phosphore.

4° Si l'on prive l'air de son oxygène par du cuivre rougi avant de lui faire traverser ce tube, il ne se produit pas d'ozone; mais l'ozone apparaît dès que le cuivre étant totalement oxidé, l'oxygène recommence à passer dans le tube.

5° Toutefois l'oxygène pur ne s'ozonise pas dans ces conditions.

6° L'azote pur, obtenu par l'ébullition de l'azotite d'ammoniaque, ne donne pas d'ozone, mais il s'en produit si l'on ajoute à ce gaz un quart de son volume d'oxygène.

7° La moindre trace d'acide hypoazotique empêche l'ozone de se former. Le papier blanc rougit alors, mais ne se décolore pas.

8° L'acide carbonique n'est apte à donner de l'ozone, que s'il contient trois ou quatre centièmes de son volume d'oxygène.

9° Il en est de même de l'hydrogène.

10° L'ozone se détruit à 300 ou à 400°.

11° Ni l'eau, ni les acides, ni les alcalis ne paraissent l'absorber.

12° L'ozone décompose l'iodure de potassium. Après un mois, 2 grammes de ce sel ont été transformés en un mélange d'iodate et de carbonate de potasse.

13° L'argent absorbe l'ozone humide en noircissant. Il acquiert ainsi la propriété de dégager de l'oxygène par la chaleur.

L'ozone ne pouvait donc être ni un radical dérivé de l'azote, ni un acide nitreux, mais ce pouvait être encore un tritoxide d'hydrogène, ou de l'oxygène modifié. Les mêmes auteurs levèrent les doutes par une nouvelle note où ils annoncèrent avoir produit l'ozone en faisant passer des étincelles électriques à travers l'oxygène pur et très-bien desséché.

MM. Becquerel et Fremy ont répété, depuis, cette expérience. Ils placèrent le tube qui contenait l'oxygène sur du mercure : celui-ci se combinant à l'ozone, ils purent absorber facilement la totalité de l'oxygène.

En 1847, M. Schœnbein annonça avoir découvert plusieurs propriétés nouvelles de l'ozone, telle que la faculté d'oxider l'iode. En 1840, M. Williamson publia un résumé des travaux précédents. Il mettait en doute les résultats de MM. Marignac et de Larive, et revenait à l'hypothèse du tritoxide d'hydrogène. Pour expliquer la formation de ce composé par le phosphore, il supposait que l'air entraînait un composé phosphoré gazeux et oxidable, et dont l'oxidation entraînerait celle de la vapeur d'eau.

Sans m'arrêter à plusieurs autres travaux qui n'ont qu'une importance secondaire, j'arrive à ceux de M. An-

drews, qui ont tranché définitivement la question (1). Voici en quoi consistaient ces expériences :

M. Andrews dégageait de l'oxygène par l'action de la pile sur de l'eau froide, placée dans un vase. Ce vase communiquait à un tube en verre plusieurs fois recourbé, où le gaz ozoné se desséchait sur du chlorurede calcium. Une fois sec le gaz se rendait dans un premier tube de Liebig, préalablement pesé, et contenant de l'iodure de potassium, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, pour arrêter l'ozone. Il passait, de là, dans un second tube de Liébig, également pesé et rempli d'acide sulfurique, et où il abandonnait l'humidité qu'il avait enlevée au premier. Puis il traversait un tube en U, rempli de chlorure de calcium et destiné à empêcher l'humidité de rétrograder : enfin, il se rendait sous une cloche graduée. Toutes les portions de l'appareil étaient d'ailleurs réunies entre elles par des pièces en verre rodées à l'émeri.

L'appareil étant monté, M. Andrews dégageait deux litres de gaz, par exemple, puis il déterminait l'augmentation de poids des deux tubes à boules. Il recherchait ensuite avec une dissolution titrée d'acide sulfureux quelle était la quantité d'iode mise en liberté. Ce chiffre connu, il calculait le poids de l'oxygène qui avait été nécessaire à l'expulsion de l'iode, et il comparait ce poids à celui qu'il avait obtenu en pesant les tubes à boules. Ces poids se sont trouvés les mêmes dans cinq expériences. Celui qui était calculé aurait dû être plus faible, si l'oxygène

(1) Andrews. *Annales de chimie et de physique*, t. XLVII, année 1856.

avait été fourni par un tritoxide d'hydrogène, puisqu'il se serait formé une certaine quantité d'eau qui se serait condensée dans l'appareil.

On peut conclure de ces expériences que l'ozone n'est que de l'oxygène modifié. Pour corroborer ces résultats, M. Andrews a cessé de placer de l'iodure de potassium dans le premier tube de Liebig, mais il l'a chauffé à 400°. L'ozone, se décomposant déjà à 300°, — s'il eût été un oxide d'hydrogène, il se serait condensé de l'eau dans le second tube. Or, l'appareil n'a augmenté que d'un demi-milligramme, lorsque le calcul indiquait $0^{gr.},014$ pour la formule HO^3.

Enfin, M. Andrews compléta ces expériences en démontrant rigoureusement que l'ozone a toujours les mêmes caractères par quelque moyen qu'on le prépare ; et que, par conséquent, il n'en existe qu'une seule espèce.

En 1858, MM. Andrews et P.-G. Tait cherchèrent à déterminer la densité de l'ozone, en mesurant l'augmentation de volume du gaz ozonisé contenu dans un tube. Ils déduisaient, d'ailleurs, le poids de l'ozone de celui contenu par deux autres tubes de même capacité remplis en même temps. Ils trouvèrent ainsi que, dans cet état allotropique, l'oxygène a une densité quatre fois plus forte que dans l'état ordinaire.

Après ces travaux, M. Schœnbein s'est rendu à l'évidence. Il a même cherché à expliquer les modifications subies par l'oxygène dans un mémoire dont voici le résumé (1).

(1) M. Adolphe Wurtz a rendu compte de ce mémoire dans le 55ᵉ volume des *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série.

Le noir de platine, qui donne à l'oxygène la faculté de se fixer sur bien des corps, permet aussi à certains oxides faibles de se décomposer. Tels sont le permanganate de potasse qui donne naissance à de l'azotate de potasse en présence de l'ammoniaque, si l'on fait arriver ce mélange sur du noir de platine; — l'acide chlorique et l'acide iodique, qui décolorent l'indigo sous son influence; — l'acide azotique, qui se transforme à chaud par son action en vapeurs rutilantes.

L'eau oxygénée, qui est un oxidant, opère aussi des réductions. C'est ainsi qu'elle réduit les oxides d'or et de platine à l'état métallique, — les peroxides de plomb et de manganèse au premier degré d'oxidation en se réduisant elle-même à l'état d'eau.

L'ozone produit des résultats semblables. Lorsqu'on le fait agir sur l'eau oxygénée ou sur le peroxyde de barium, il réduit ces peroxides, qui dégagent la moitié de leur oxygène.

L'eau oxygénée se reconnaît à de nombreux caractères dont les plus importants sont la réduction du permanganate de potasse et celle des sels de peroxyde de plomb ou d'argent.

M. Schœnbein constate ensuite l'existence de deux classes de peroxides : ceux qui, analogues aux peroxides de plomb et de manganèse, dégagent du chlore et bleuissent le gaïac, et ceux qui, analogues au peroxide de barium, donnent de l'eau oxygénée en présence de l'acide chlorhydrique et ne bleuissent pas le gaïac. Il présente de ces divers phénomènes la théorie suivante :

Dans tous les peroxides, il y aurait une molécule

d'oxygène actif; seulement, dans les peroxydes appartenant à la classe dont l'eau oxygénée fait partie, cette molécule d'oxygène serait électrisée positivement (+), tandis que dans les autres elle serait électrisée négativement (−). L'ozone serait de l'oxygène libre négatif. Quant à l'oxygène libre positif qui ne serait pas isolable, on le nommerait *antozone*.

Partant de ce principe, M. Schœnbein désigne les peroxides analogues au peroxide de plomb sous le nom d'*ozonides*, et ceux qui se rattachent à l'eau oxygénée sous le nom d'*antozonides*.

A l'appui de ces idées, il cite quelques expériences. Il a mélangé successivement du peroxide de baryum en présense de l'eau, avec des peroxides d'argent, de plomb et de manganèse; de l'oxygène s'est dégagé, et ces peroxides se sont réduits. Dans l'hypothèse, les deux oxygènes actifs de signe contraire se sont neutralisés.

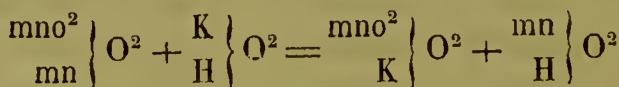
Un mélange de bioxide de baryum et de bioxide de manganèse, en présence de l'acide chlorydrique, ne dégage pas de chlore. Ce fait rentre dans le précédent.

Malheureusement, comme l'observe M. Wurtz, et comme l'avoue M. Schœnbein, dans un nouveau Mémoire publié en avril 1860, cette hypothèse ne peut expliquer le dégagement d'oxygène inactif dans la décomposition de l'eau oxygénée par le noir de platine. M. Schœnbein admet qu'il se passe là une action de contact qui transforme la moitié de l'oxygène actif négatif (−) en oxygène actif positif (+). Avec des explications de cette nature on peut légitimer toutes sortes de théories.

Dans son dernier mémoire, M. Schœnbein apporte

cependant quelques observations nouvelles. Elles tendent à prouver que, toutes les fois qu'il y a production d'ozone, l'oxygène ordinaire s'est polarisé de manière à donner naissance simultanément à de l'ozone et à de l'eau oxygénée. Il a constaté que l'eau oxygénée se forme dans l'oxidation lente du phosphore, du zinc, de l'éther, et dans l'électrolyse de l'eau. Je ne sais, cependant, comment il parvient à trouver une polarisation dans la production de l'ozone, au moyen des décharges électriques réitérées sur l'oxygène sec. Il semble que si, dans ce cas, il se forme de l'ozone et de l'antozone, ces deux portions d'oxygène doivent se neutraliser dès que le courant cesse d'agir. Or, on sait qu'il n'en est pas ainsi, puisque l'odeur d'ozone persiste longtemps après l'action de l'électricité.

M. Weltzien a combattu les idées de M. Schœnbein (1). D'après lui, il suffit d'attribuer aux peroxides des deux classes précédemment citées, des formules rationnelles différentes, pour expliquer la différence de leurs propriétés, sans que l'on soit obligé de recourir à l'hypothèse de l'ozone et de l'antozone. Le peroxide de manganèse aurait alors pour formule : $\left.\begin{matrix} mno^2 \\ mn \end{matrix}\right\} O^2$ (2), et ses réactions avec les bases et les acides s'expliqueraient par les équations suivantes :



$$\left.\begin{matrix} mno^2 \\ mn \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} mno^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} mn \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

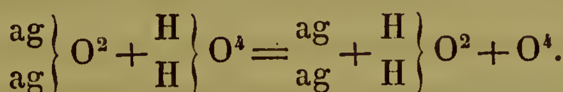
(1) *Annales de chimie et de physique*, mai 1860.

(2) Je conserve les formules de l'auteur : $H = 1$, $O = 8$.

Ce dernier composé représente une espèce d'anhydride double, peu stable, qui perd facilement 2 équivalents d'oxygène.

Les oxides de la deuxième classe doivent s'écrire :

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4$ $\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O^4$ etc.... Leurs réactions s'expliquent comme il suit :



$$\left.\begin{matrix}ag\\ag\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4=\begin{matrix}ag\\ag\end{matrix}+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2+O^4.$$

Je passe sous silence les autres équations que donne M. Weltzien pour expliquer d'autres réactions.

Ces diverses théories ne sont pas très-satisfaisantes. Celle deM. Schœnbein est en contradiction avec plusieurs faits. Avec les formules rationnelles de M. Weltzien on ne s'explique pas trop la raison des réactions qui se produisent, à moins qu'on n'invoque un effet catalytique. Ce qui revient à avouer que nous ignorons ce qui se passe dans ce cas.

Quoi qu'il en soit, il ressort, d'une manière évidente, des travaux que je viens d'analyser, que l'oxygène existe au moins sous deux états allotropiques distincts : l'oxygène ordinaire et l'ozone ; que l'ozone s'obtient par une foule de méthodes, qui toutes se réduisent à une seule, le dégagement d'électricité ; que l'ozone se distingue de l'oxygène ordinaire par son odeur et par ses affinités plus énergiques.

L'ozone a été trouvé dans l'atmosphère. On l'y décèle

à l'aide de papiers humectés d'un mélange de colle d'amidon et d'iodure de potassium, qui bleuissent sous son influence. M. Schœnbein a fait avec ces papiers une échelle de teintes dont chaque degré correspond à des quantités différentes d'ozone; et il mesure les quantités relatives d'ozone contenues dans l'atmosphère en comparant la teinte prise en vingt-quatre heures par le papier ozonométrique, avec celles de l'échelle ci-dessus mentionnée. Si la teinte obtenue se confond avec le troisième ton, il dit que l'*ozonomètre* marque trois degrés.

On a constaté que l'ozone possède au même degré que le chlore la propriété de détruire les substances organiques. Aussi lui fait-on jouer un rôle très-important dans la destruction des miasmes. Ces suppositions ont été confirmées par la disparition de l'ozone de l'atmosphère pendant la durée des maladies épidémiques, et dans les lieux où se dégagent constamment des miasmes, tels, par exemple, que les salles d'hôpitaux. On sait, en effet, que M. Scoutetten, qui a fait de nombreuses recherches à l'hôpital militaire de Metz, n'a jamais pu donner la moindre teinte au papier préparé qu'il plaçait dans les salles de son hôpital, tandis qu'au dehors le même papier marquait un degré élevé de l'échelle ozonométique.

Ces observations ont conduit à penser que les maladies épidémiques pourraient tenir à la disparition de l'ozone. Mais il est très-difficile de dire si les miasmes s'accumulent parce que l'ozone n'est plus là pour les détruire, ou si l'on ne trouve pas d'ozone parce que les miasmes sont en assez grand excès pour le consommer complétement.

Les recherches de M. Scoutetten, sans permettre de rien affirmer à ce sujet, tendraient à prouver, cependant, que la dernière hypothèse est la vraie.

A côté des épidémies dont la cause est liée, directement ou indirectement, à la disparition de l'ozone, on a pensé qu'il pourrait y en avoir qui seraient dues à son excès. Et comme l'ozone irrite les organes respiratoires, on a placé dans cette catégorie les épidémies de grippe et d'affections catarrhales en général.

L'intérêt qui s'attache à toutes ces questions est immense. Jusqu'à présent, les données expérimentales sont insuffisantes pour servir de base à une théorie quelconque. Il est nécessaire d'observer encore pendant longtemps.

§ II.

Des états allotropiques du soufre.

De tous les corps simples qui offrent des états allotropiques, le soufre est un de ceux qui doivent le plus nous intéresser, tant, à cause de l'intérêt même qui s'attache à ses modifications, qu'à cause des nombreux travaux auxquels il a donné lieu.

M. Dumas avait constaté depuis longtemps que le soufre fond à 110° et bout à 160°, et que si on le chauffe graduellement il subit une série de transformations. Entre 140° et 150°, le soufre prend une coloration jaune foncé ; à 190°, une teinte orangée en même temps qu'une consistance visqueuse ; à 260°, sa couleur est brune et sa viscosité très-grande ; enfin il redevient fluide en se rappro-

chant de son point de volatilisation. Si on le refroidit brusquement lorsqu'il est fondu à une haute température, il reste mou et brun, transparent et élastique. Toutefois, il redevient dur, jaune et opaque au bout de quelques jours.

En 1841, M. Regnault publia, dans les *Annales*, un mémoire sur le soufre. Il avait reconnu qu'on peut faire passer brusquement le soufre mou à l'état de soufre dur en l'exposant à une chaleur un peu inférieure à 100°. Dans cette métamorphose, il se dégage toujours de la chaleur, puisque constamment le thermomètre placé dans le soufre mou marque un peu moins de 100° au moment où elle s'opère, et s'élève alors brusquement à 110°. M. Regnault en conclut que le soufre mou diffère du soufre ordinaire par une certaine quantité de chaleur latente qu'il possède en plus.

La question fut reprise en 1856, par M. Sainte-Claire Deville (1). Voici l'analyse succincte de son mémoire :

1° Les faits observés par M. Regnault sont exacts.

2° Le soufre mou obtenu par la trempe est d'une couleur tirant d'autant plus sur le brun qu'on l'a trempé à une plus haute température. Du reste, la nuance ne devient jamais très-foncée par une seule trempe, quel que soit le temps pendant lequel on chauffe le soufre. Mais si après avoir refroidi brusquement du soufre chauffé à 300°, on le ramène de nouveau à cette température pour le refroidir encore brusquement, et qu'on répète sept fois cette opération, on obtient une teinte rougeâtre qu'on ne peut

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVII.

dépasser par de nouvelles trempes. Le soufre mou qui possède cette couleur ne redevient pas jaune en reprenant sa dureté; il conserve toujours une nuance brun chocolat.

3° Quand on fait fondre ce soufre rougeâtre avec du soufre ordinaire, il en résulte une cristallisation en prismes; si l'on a mélangé le tout, la nuance des cristaux est intermédiaire entre celle des deux corps mélangés; si l'on n'a pas opéré le mélange, chacun d'eux cristallise séparément, si bien qu'il se forme des prismes rouges à une extrémité et jaunes à l'autre.

Dans une seconde partie de son travail, M. Deville examine l'action du sulfure de carbone sur le soufre et il reconnaît :

1° Que le soufre cristallisé en octaèdres se dissout, sans résidu, dans ce liquide;

2° Que le soufre cristallisé en prismes y laisse un résidu à peine sensible;

3° Que si les prismes sont rouges, le résidu devient de plus en plus abondant à mesure qu'on opère avec des prismes d'une nuance plus foncée; qu'en même temps, le sulfure de carbone prend une teinte rougeâtre, et qu'abandonné à l'évaporation spontanée il dépose d'abord des octaèdres, puis une masse mamelonnée rougeâtre d'où l'on chasse difficilement les dernières portions du dissolvant.

Ainsi donc, M. Deville a constaté que le soufre peut se présenter sous quatre états distincts, celui de soufre octaédrique, celui de soufre mou, celui de soufre rouge

soluble dans le sulfure de carbone, celui de soufre insoluble.

Poursuivant ses investigations sur cette dernière variété, il reconnaît :

1° Qu'elle se dissout dans l'alcool et la benzine, et que ces liquides, en s'évaporant, l'abandonnent cristallisée en prismes;

2° Qu'une température de 110° à 120° transforme assez rapidement le soufre insoluble en soufre soluble dans le sulfure de carbone, qui le dépose ensuite à l'état d'octaèdres;

3° Que l'influence de la vapeur d'eau opère la même métamorphose.

M. G. Magnus (1), après avoir constaté les faits décrits par M. Deville, ajoute les observations suivantes :

1° Si l'on chauffe quelque temps à 100° le soufre insoluble qui reste comme résidu lorsqu'on épuise le soufre trempé par le sulfure de carbone, une partie de ce corps repasse à l'état soluble. Si on l'épuise alors par ce liquide, on obtient un résidu plus foncé que celui sur lequel on a opéré dès l'abord; on replace ce ré idu dans l'étuve; on l'épuise de nouveau par le sulfure de carbone, et après l'avoir ainsi chauffé et épuisé tour à tour plusieurs fois de suite, il reste du soufre noir, insoluble dans la plupart des dissolvants. Il ne faudrait pas répéter inutilement ces opérations au delà du terme nécessaire, parce que le soufre noir lui-même finirait par

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVII.

se transformer en soufre soluble. Ce soufre noir, fondu et trempé à une haute température, donne une masse cohérente noire qui, molle d'abord, prend ensuite peu à peu de la dureté.

2° En chauffant à 140° le soufre noir, et le traitant alors par le sulfure de carbone, on en dissout la plus grande partie. Le dissolvant se colore en rouge. On a donc métamorphosé le soufre noir en soufre rouge soluble. Si l'on soumet alors la liqueur à l'évaporation spontanée, il se dépose des octaèdres qu'on sépare mécaniquement. Quand ces cristaux ont cessé de se déposer, le liquide de plus en plus foncé se prend en masse. On coupe cette masse en morceaux, afin d'en faciliter la dessiccation, et enfin on la pulvérise. Ce produit est du soufre qui a conservé sa couleur rouge, mais qui est devenu insoluble.

On n'a plus qu'à débarrasser le soufre ainsi modifié, du soufre octaédrique auquel il est encore mêlé, en l'épuisant par le sulfure de carbone, pour l'avoir complétement pur.

3° Le soufre rouge insoluble exposé pendant longtemps à l'action d'une température de 100°, se transforme en soufre jaune soluble. Refroidi brusquement après avoir été chauffé à 130°, il donne une masse rouge, dont la texture semble cristalline, et qui se dissout en partie dans le sulfure de carbone. Chauffé à 300° et trempé, il passe à l'état de soufre noir. Enfin, le soufre rouge, comme le soufre noir, repasse à l'état de soufre ordinaire lorsqu'on le sublime.

M. Magnus conclut de son mémoire qu'il existe six modifications de soufre :

1° Soufre jaune prismatique ;
2° Soufre jaune octaédrique ;
3° Soufre jaune insoluble ;
4° Soufre rouge insoluble ;
5° Soufre rouge soluble ;
6° Soufre noir.

Jusqu'ici la question du soufre n'était pas avancée. On confondait les modifications qui étaient sous la dépendance du polymorphisme avec celles qui dépendaient de l'allotropie, et l'on considérait comme également importantes celles sous l'influence desquelles le soufre devient prismatique ou insoluble.

Il suffit cependant de jeter les yeux sur le tableau de M. Magnus pour reconnaître que parmi les variétés qui y figurent, il en est qui ont entre elles plus de ressemblance qu'elles n'en ont avec aucune autre. On peut de la sorte ranger ces variétés en deux classes :

1re CLASSE.	2e CLASSE.
1° Soufre octaédrique ;	1° Soufre jaune insoluble ;
2° Soufre prismatique.	2° Soufre rouge insoluble ;
	3° Soufre rouge soluble ;
	4° Soufre noir.

Cette classification, toute naturelle, porte à croire que le soufre n'affecte en réalité que deux états allotropiques, l'un où il est soluble dans le sulfure de carbone, l'autre où il est insoluble (car, en réalité, le soufre rouge so-

luble ne se dissout qu'accidentellement et devient insoluble par une simple évaporation). Quant aux autres modifications, elles n'ont aucun caractère chimique. Ce sont des propriétés toutes physiques qui les caractérisent. On peut les rapporter au polymorphisme.

Ces considérations, très-probables après le mémoire de M. Magnus, sont devenues certaines depuis les dernières recherches de M. Berthelot (1).

D'après lui, le soufre affecte deux états allotropiques. Il se présente tantôt soluble, tantôt insoluble. La modification soluble comprend :

1° Le soufre octaédrique ;

2° Le soufre prismatique ;

3° Le soufre mou des polysulfures.

La modification insoluble renferme plusieurs variétés qui diffèrent par leur stabilité relative. Elles sont réductibles à quatre principales, dont une type :

1° Le soufre insoluble du chlorure de soufre ;

2° Le soufre mou des hyposulfites ;

3° Le soufre insoluble obtenu en épuisant la fleur de soufre par l'alcool ;

4° Le soufre insoluble qui résulte de l'action du sulfure de carbone sur le soufre trempé.

Le soufre insoluble s'extrait facilement par l'électrolyse ou par des moyens chimiques, des composés dans lesquels il entre comme élément électropositif : tels sont les acides du soufre, ainsi que son chlorure, son bromure et son iodure. Il se présente, comme je l'ai dit, avec dif-

(1) Berthelot. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, p. 430, anneé 1875.

férents degrés de stabilité. Il est dans sa modification la plus stable, lorsqu'on le prépare en décomposant le chlorure de soufre par l'eau, et lavant le précipité avec du sulfure de carbone. On n'obtient presque pas de soufre soluble dans ces conditions, la petite quantité qui se dissout d'abord finissant par devenir presque entièrement insoluble, après plusieurs évaporations.

Le soufre insoluble, ainsi obtenu, repasse à l'état octaédrique lorsqu'on le chauffe, lorsqu'on le sublime et lorsqu'on le soumet à l'action de l'hydrogène sulfuré, des sulfures alcalins ou des alcalis. Il ne se dissout dans aucun réactif; et si l'on parvient à en dissoudre des traces dans la benzine, par exemple, c'est qu'il s'est métamorphosé en se dissolvant. Il suffit, dans ce cas, d'évaporer pour l'avoir cristallisé en prismes.

Les divers soufres insolubles extraits des hyposulfites, des acides, tri, tétra, pentathionique, celui que l'on prépare en épuisant la fleur de soufre ou le soufre trempé, sont moins stables que celui dont je viens de parler. Il est facile, cependant, de les ramener au degré maximum de stabilité, en les laissant en contact avec le chlorure de soufre, avec son bromure, avec l'iode, l'acide azotique fumant, etc... L'acide sulfureux augmente aussi sa stabilité. Ceci explique comment la fleur de soufre, qui s'est refroidie dans un atmosphère d'acide sulfureux, possède un soufre amorphe plus stable que celui qu'on prépare par la trempe. Ce dernier, du reste, est le moins stable de tous.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse un composé sulfuré

où ce métalloïde joue le rôle électronégatif, on l'en retire cristallisable en octaèdres.

M. Berthelot s'est demandé si l'état qu'affecte le soufre au moment où on l'engage dans une combinaison, les conditions dans lesquelles on l'en extrait, la nature même de la combinaison, influent sur l'état auquel on l'obtient. Voici ce qu'a répondu l'expérience : Quel que soit son état primitif et quelles que soient les conditions de son extraction, — pourvu qu'elles ne soient pas de nature à transformer en soufre soluble le soufre amorphe qui se produit, — ce métalloïde est toujours insoluble lorsqu'on l'extrait de ses composés où il est combustible ; il est toujours soluble lorsqu'on le retire de celles de ses combinaisons où il est comburant. Il est inutile d'ajouter qu'on n'obtient jamais le soufre amorphe complétement exempt de soufre octaédrique ; cela tient uniquement aux causes qui tendent à le modifier et qu'on ne peut entièrement conjurer.

M. Cloez (1) a contesté la valeur des expériences sur lesquelles M. Berthelot fonde cette dernière opinion. Selon lui, les circonstances qui président à l'extraction du soufre d'un de ses composés influent sur l'état auquel on l'obtient.

M. Cloez, en décomposant par l'eau le chlorure de soufre, a obtenu du soufre amorphe ; mais il a obtenu du soufre cristallisable, par la décomposition lente de ce corps exposé à l'humidité de l'air (2).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLVI, p. 485, 1858.

(2) Ceci me rappelle qu'il m'est arrivé de trouver de très-beaux cristaux de

Il explique la production du soufre soluble dans la décomposition des sulfures ou l'électrolyse de l'acide sulfhydrique, par l'action bien connue que ces corps exercent sur le soufre insoluble. Enfin, il annonce avoir recueilli du soufre amorphe par la décomposition du sulfoxiarséniate de potasse, où le soufre entre cependant comme élément électronégatif.

Toutefois, que les opinions de M. Berthelot sur le rôle de chaque modification du soufre soient vraies ou fausses, il n'en reste pas moins établi par son mémoire, que les états allotropiques de ce corps peuvent se réduire à deux ; ce que je voulais prouver.

Quant à la formation du soufre insoluble par la chaleur, voici ce que pense, à cet égard, M. Berthelot :

Le soufre fond d'abord à 110°. Il est alors soluble. Élève-t-on la température, il se transforme, et se trouve complétement métamorphosé, lorsqu'il a atteint son maximum de viscosité. Si, à ce moment, on l'abandonne à un refroidissement lent, il revient à son état primitif. Mais si, au lieu de le laisser ainsi se refroidir insensiblement, on le refroidit brusquement, il ne s'arrête pas assez longtemps aux températures intermédiaires pour s'y transformer. Il s'en détruit néanmoins toujours une portion, ce qui explique pourquoi l'on ne l'obtient pas tout à l'état insoluble.

Pour démontrer ces faits, M. Berthelot a refroidi le soufre à diverses températures, et la proportion de soufre

soufre au fond d'un flacon de chlorure de soufre resté près d'un an dans un placard et dont le bouchon s'était dérangé de manière à permettre l'accès de l'humidité.

amorphe a été toujours d'autant plus forte que le refroidissement avait été plus brusque. Enfin, il a pu augmenter considérablement la proportion du soufre amorphe en mêlant une de ces substances qui l'empêchent de devenir octaédrique, l'acide azotique, par exemple, à l'eau où devait s'exécuter la trempe. C'est, à mon avis, l'expérience la plus concluante.

En résumé, il résulte de ces divers travaux : 1° que le soufre existe sous deux états allotropiques distincts; 2° que pour chacun de ces états il y a un maximum de stabilité représenté, d'une part, par le soufre octaédrique, de l'autre, par le soufre insoluble du chlorure de soufre; 3° qu'autour de chacun de ces états se groupent plusieurs états secondaires que l'on ne doit pas considérer comme des modifications allotropiques distinctes; 4° que l'on peut facilement faire passer le soufre d'un de ces états dans l'autre (ce qui justifie le nom d'*états allotropiques* sous lequel nous les désignons); 5° que le soufre mou est le résultat d'une simple modification physique peu durable, et qui ne mérite point une place séparée.

§ III.

Des états allotropiques du sélénium.

L'oxygène et le soufre existent chacun sous deux états allotropiques distincts : on pouvait supposer que le même phénomène se rencontrerait dans le sélénium. Mais la difficulté de se procurer des quantités de sélénium

un peu considérables, et le peu de solubilité de ce corps dans le sulfure de carbone, n'ont pas permis d'étudier les modifications qu'il subit, aussi complétement qu'on l'a fait pour le soufre.

M. Regnault (1) a établi que le sélénium peut exister à deux états, l'un vitreux, l'autre métallique.

Lorsqu'on chauffe le sélénium de manière à le rendre parfaitement liquide, qu'on le coule dans une lingotière et qu'on l'abandonne au refroidissement, on obtient une masse noire, à cassure vitreuse, dont la poussière ne devient rouge que lorsqu'on l'écrase sur du papier.

Si l'on place dans un tube la boule d'un thermomètre, qu'on entoure celle-ci de sélénium vitreux, et que l'on chauffe à 97°, on voit aussitôt le thermomètre s'élever à une température qui varie selon que le contact du sélénium avec la boule a été plus ou moins intime. Dans une expérience on l'a vu atteindre 230°.

Pendant que cette quantité de chaleur latente se dégage, le métalloïde change d'aspect ; il acquiert une cassure granulée analogue à celle du fer ; il devient susceptible de s'aplatir sous le marteau et d'en garder l'empreinte, enfin il conduit mieux la chaleur que lorsqu'il est dans sa modification vitreuse.

Le sélénium précipité de l'acide sélénieux à l'aide de l'acide sulfureux, se trouve dans sa modification vitreuse, ainsi que M. Regnault s'en est assuré en constatant que la chaleur agissait sur lui comme sur le sélénium vitreux ordinaire.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XLVI, p. 267.

Le sélénium vitreux est-il l'analogue du soufre amorphe, et, par suite, représente-t-il un état allotropique du sélénium, — ou bien est-il l'analogue du soufre mou, et doit-on considérer cette modification comme due au polymorphisme? Le dégagement de chaleur qui se produit dans ce passage d'une modification à l'autre, dégagement de chaleur en tout semblable à celui qu'on observe avec le soufre mou, porte à croire que les deux états observés par M. Regnault ne sont point deux états allotropiques distincts. Quoi qu'il en soit, M. Regnault a observé que la capacité calorifique du sélénium est la même sous quelque modification qu'on le prenne, si l'on opère à une basse température.

M. Mitscherlich (1) s'occupa du sélénium en même temps que M. Regnault. Il avait fait cristalliser ce métalloïde dans le sulfure de carbone, et avait remarqué que les cristaux ainsi obtenus étaient entièrement solubles dans ce liquide pourvu qu'on en employât une quantité suffisante.

Il chauffa ces cristaux et observa qu'après avoir été exposés pendant quelque temps à une température de 150°, ils cessent de se dissoudre tout en demeurant cristallisés. M. Mitscherlich constata d'ailleurs les faits que M. Regnault avait constatés de son côté.

Il conclut de ces expériences, qu'il existe au moins deux et peut-être trois modifications allotropiques du sélénium : celle où il affecte l'état vitreux, celle où il est

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. XLVI.

cristallisé et soluble, et celle où il est cristallisé et insoluble.

J'ai déjà écarté la modification vitreuse du sélénium, comme n'étant pas, pour ce métalloïde, un véritable état allotropique. Il doit en être de même de sa modification cristallisée insoluble. L'exemple du soufre et du phosphore nous montre, en effet, qu'en devenant insolubles ces corps deviennent amorphes; et l'analogie doit nous faire rejeter l'idée qui verrait dans le sélénium cristallisé une modification allotropique semblable à celle que nous rencontrons dans le phosphore et le soufre.

L'expérience de M. Deville est donc la seule qui puisse faire supposer au sélénium plusieurs états allotropiques distincts, bien que cette expérience n'ait été faite qu'une seule fois.

M. Deville sachant que la benzine est le meilleur dissolvant du sélénium, a épuisé ce corps par ce liquide après l'avoir soumis à la trempe. Une partie s'est dissoute, mais une deuxième portion est restée insoluble.

On voit qu'ici l'analogie entre le soufre et le sélénium est complète comme on devait s'y attendre, et il est permis d'espérer qu'on obtiendra des résultats également analogues, si l'on répète un jour sur le sélénium les beaux travaux que M. Berthelot a exécutés sur le soufre.

§ IV.

Des états allotropiques du phosphore.

Le phosphore existe à deux états allotropiques bien caractérisés et faciles à préparer l'un à l'aide de l'autre.

Plusieurs des combinaisons de ce corps simple avec d'autres métalloïdes, peuvent exister sous deux modifications allotropiques analogues à celles qu'on observe dans le phosphore libre.

Le phosphore ordinaire est un corps mou, transparent, fusible à 40°, très-facilement inflammable et doué de la propriété singulière de luire dans l'obscurité : il est très-soluble dans le sulfure de carbone, qui, par une évaporation lente, le dépose en beaux cristaux.

Depuis longtemps on avait observé qu'exposé aux rayons solaires, ce corps devient rouge et perd alors la propriété de se dissoudre dans le sulfure de carbone.

Toutefois, comme l'oxide de phosphore est rouge, et que l'eau ordinaire contient toujours de l'air en dissolution, on pouvait croire que la couche rouge qui se produit sous l'influence des rayons solaires, n'est qu'une couche d'oxide.

Pour trancher la question, on exposa du phosphore à l'action de la lumière directe du soleil, dans des atmosphères d'acide carbonique ou d'azote et même dans le vide. Il continua d'y devenir rouge. Cependant, plusieurs chimistes contestèrent que le vide eût été bien fait, que les gaz carboniques et azote eussent été purs, et le problème resta irrésolu.

Vers 1845 environ, Berzélius exécuta un travail remarquable sur les sulfures de phosphore et malgré les dangers et les difficultés attachées à ces recherches, il obtint plusieurs sulfures bien définis correspondant par leur composition à certains termes de la série que forment les oxides de phosphore.

Deux de ces sulfures, ceux dont la composition correspond aux formules P^4S et P^2S (1) présentèrent des phénomènes remarquables.

Ces deux sulfures se préparent en chauffant sous l'eau, des quantités de phosphore et de soufre calculées d'après les équivalents de ces corps. Tous deux sont liquides, solidifiables à une basse température, volatils sans décomposition, lorsqu'on opère à l'abri de l'air, et spontanément inflammables. L'eau les décompose en hydrogène sulfuré, hydrogène et acide phosphorique. Celui qui a pour formule P^2S est un sulfacide.

En présence des sulfures des métaux électro-positifs (du sulfure de sodium, du sulfure de manganèse), ces deux composés phosphorés changent d'état sans changer de composition ; ils rougissent, se solidifient, cessent d'être inflammables et deviennent inattaquables par l'eau.

En décomposant par l'acide chlorhydrique le produit qui résulte de l'action du sous-sulfure de phosphore P^4S sur le sulfure de zinc, on obtient une combinaison solide représentée par la formule $P^4S\ P^2S$. Cette combinaison, lorsqu'on la distille devient liquide et passe ainsi à un état allotropique analogue à celui que présentent primitivement les composés P^4S et P^2S.

Berzélius tira de ces expériences d'importantes conclusions. Il considérait la croûte rouge qui se produit lorsqu'on expose le phosphore à la lumière non point

(1) $H = 1$, $S = 32$, $O = 16$, $P = 31$.

comme un oxide, mais comme une véritable modification allotropique du phosphore.

Il déduisit de ce principe, que le phosphore peut entrer dans ses diverses combinaisons en y conservant l'un ou l'autre des états qu'il affecte lorsqu'il est libre, et que les sulfures solides et rouges contiennent du phosphore rouge, tandis que lorsqu'ils sont liquides et inflammables ils contiennent ce métalloïde à son état ordinaire.

Raisonnant par analogie, il donna une explication identique des différences de propriétés qu'on observe entre l'oxide de phosphore préparé par une combustion incomplète et qui est rouge, et l'oxide jaune préparé par une oxidation lente du phosphore dissous dans son protochlorure. Enfin, il expliquait encore comment, au soleil, l'hydrogène phosphoré perd la faculté de s'enflammer spontanément en supposant un changement d'état dans le phosphore qu'il contient.

En 1848, M. Schrœter (1) vint donner aux précédentes hypothèses une éclatante confirmation. Il démontra rigoureusement que le phosphore rouge n'est que du phosphore modifié. Ayant obtenu ce corps en quantité considérable, il avait pu faire repasser plusieurs fois le phosphore rouge à l'état de phosphore ordinaire et *vice versâ*. M. Schrœter était arrivé à ces résultats en substituant l'action de la chaleur à l'action de la lumière ; il opère de la manière suivante : il chauffe pendant 60 heures environ à une température constante de 250° du

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, . XXIV, p. 406.

phosphore placé dans une atmosphère d'acide carbonique. Après ce laps de temps, il retire l'appareil du feu, et dès qu'il est refroidi, il y verse de l'eau chauffée à 20°. — Tout le phosphore qui n'a point été transformé fond et gagne la surface ; on le soutire par aspiration, puis on retire de la cornue ce qui est resté solide et on le lave avec du sulfure de carbone jusqu'à ce qu'il soit épuisé. Ces lavages terminés, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse de 1,3 de densité, puis avec de l'acide azotique étendu, enfin on le lave à l'eau et on le dessèche.

Ainsi obtenu, le phosphore est rouge, inaltérable à l'air, insoluble dans tous les dissolvants, excepté ceux qui, comme l'essence de térébenthine, ont un point d'ébullition assez élevé pour le transformer en partie. Il ne s'enflamme qu'à 260°. A ce moment il reprend l'état ordinaire, et ce n'est qu'à un point très-rapproché de cette température qu'il acquiert le pouvoir de luire dans l'obscurité. Il ne se combine au soufre en fusion que si ce corps est assez chaud pour être visqueux. Dans ce cas, le phosphore ordinaire fait explosion. Enfin, tandis que l'un est un poison violent, l'autre n'a aucune action toxique : cette propriété s'explique facilement. Le phosphore, on le sait, n'est point vénéneux par lui-même ; il ne le devient qu'en s'oxidant pour former de l'acide phosphatique : il n'est donc pas surprenant que le phosphore amorphe qui ne s'oxide pas à la température des corps vivants n'agisse pas sur eux à la manière d'un poison.

Malgré son peu d'affinité pour l'oxygène, le phosphore amorphe prend feu lorsqu'on le chauffe ou qu'on le frotte

après l'avoir mêlé à du chlorate de potasse ou à du peroxide de plomb.

Cela a suggéré l'idée, aujourd'hui réalisée, de le substituer au phosphore ordinaire dans la fabrication des allumettes chimiques.

En 1851, M. Schrœter a complété sa découverte en indiquant le moyen d'obtenir le phosphore amorphe agrégé : il suffit de le chauffer pendant environ huit jours, à une température voisine de son point de fusion. Il devient alors violacé, fibreux, dur, et prend une cassure conchoïde. Il paraît plus oxidable que lorsqu'il est pulvérulent. Cela tient à ce qu'il se régénère, pendant qu'on le chauffe, du phosphore ordinaire dont il n'est pas facile de le débarrasser. On n'a, en effet, qu'à le pulvériser sous l'eau et à le laver au sulfure de carbone, pour lui rendre toute son inoxidabilité.

A côté du phosphore rouge, je devrais placer le phosphore noir obtenu par M. Thenard, en refroidissant brusquement du phosphore qu'il avait maintenu longtemps à 70°, et le phosphore blanc, qui se produit lorsqu'on maintient sous l'eau le phosphore fondu à 40°. Mais on ne connaît guère de ces modifications que le moyen de les obtenir. Plusieurs chimistes inclinent à croire que le phosphore blanc est un hydrate de phosphore. Quoi qu'il en soit, le phosphore blanc et le phosphore noir reprennent l'état ordinaire lorsqu'on les distille.

§ V.

Des modifications allotropiques du carbone.

Le carbone affecte dans la nature trois états distincts : l'état amorphe, c'est celui du charbon ordinaire ; l'état graphitique, c'est celui du charbon qu'on désigne sous le nom de plombagine ; l'état octaédrique, enfin, ou le diamant.

Le carbone amorphe se présente sous une foule d'états qui, au premier abord, ne paraissent avoir aucune analogie. Quel rapport établir, en effet, entre le charbon des cornues à gaz, si dur, qui ne salit ni les doigts ni le papier, qui ne désinfecte ni ne décolore, et le noir de fumée, poussière pulvérulente qui colore si fortement les objets avec lesquels on la met en contact, ou le noir animal, qui possède à un si haut degré le pouvoir de décolorer et de désinfecter ?

Cependant, si l'on analyse mieux les caractères de ces diverses variétés de carbone amorphe, on voit qu'il est facile d'expliquer par leur degré d'agrégation les différences, d'ailleurs toutes physiques, qui les distinguent. Le carbone amorphe, ou charbon ordinaire, constitue donc une seule et même modification du carbone.

Le graphite que l'on trouve dans la nature, contient en général quelques traces de fer, et il est en cristaux que l'on peut rapporter au système rhomboédrique.

M. Deville a obtenu artificiellement du graphite très-bien cristallisé.

Dans une nacelle de porcelaine il met de la fonte de fer,

place le tout dans un tube de porcelaine et chauffe au rouge blanc. Le tube communique par une de ses extrémités avec la cornue tubulée, et un courant d'hydrogène circule dans l'appareil.

Lorsque la fonte est liquide, il introduit du chlorure de carbone par la tubulure de la cornue et chauffe. Dès que les vapeurs de chlorure de carbone sont en contact avec la fonte, une double décomposition s'opère : il se forme du chlorure de fer qui se volatilise, et du carbone se dissout dans la fonte.

Bientôt, la volatilisation continuelle du fer et l'arrivée continue aussi du carbone amènent la sursaturation du dissolvant, qui dépose alors le graphite en superbes cristaux.

Le graphite représente-t-il, pour le carbone, un état allotropique particulier, ou bien le carbone est-il simplement polymorphe ?

M. Brodie vient de publier sur ce sujet (1) un travail important, qui, sans trancher la question, rend très-probable l'opinion qui considère le graphite comme une véritable modification allotropique du carbone. L'auteur de ce mémoire croit même que le carbone peut conserver cet état dans certaines combinaisons.

M. Brodie a traité du charbon par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ; le produit de cette opération était soluble dans l'eau, les acides concentrés et les alcalis, mais insoluble dans les acides étendus.

Soumis à un traitement pareil, le graphite a pris une coloration pourpre, s'est délité en fragments et a donné

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, avril 1860, p. 6.

une substance noire insoluble, qui contenait les éléments de l'acide sulfurique combinés à de l'oxygène, à de l'hydrogène et à du carbone. Le produit était d'ailleurs impossible à purifier.

De ce fait, M. Brodie conclut qu'il existe un composé qui contient le carbone à l'état de graphite.

Il traita cette variété de charbon par un mélange de chlorate de potasse et d'acide azotique chauffé à 60°, et maintint cette température pendant quatre jours. Le produit fut alors lavé, desséché et soumis de nouveau à l'action du mélange oxidant. Après quatre o pérations consécutives, il eut une substance sur laquelle ce mélange n'avait plus d'action. Cette substance, à peine soluble dans l'eau à laquelle elle communique la propriété de rougir le tournesol, est en petits cristaux. C'est un acide qui a reçu le nom d'acide graphitique et dont tous les sels sont insolubles. Sa formule paraît être $C^{11} H^4 O^5$ (1).

Par une chaleur de 250°, ce corps se décompose ; il dégage de l'eau et de l'acide carbonique, et laisse un résidu auquel M. Brodie attribue la formule $C^{22} H^2 O^4$.

Enfin, ce nouveau produit, chauffé encore pendant plusieurs heures à 250° dans un courant d'azote, laisse un résidu, dont la formule serait $C^{66} H^4 O^2$.

(Inutile de dire que ces deux dernières formules surtout ne méritent aucune confiance.)

M. Woehler a préparé, avec le silicium graphitoïde, un corps qui a pour formule $Si^4 H^4 O^5$. La chaleur le décompose avec dégagement d'hydrogène silicié.

M. Brodie rapprochant son acide graphitique de ce

(1) H = 1, O = 16, C = 12.

corps, lui suppose une constitution analogue. C'est dire qu'il lui attribue la formule $C^4 H^4 O^5$.

Cette supposition l'oblige d'admettre que le carbone entre dans cette combinaison à l'état de graphite avec un équivalent égal à 33.

M. Brodie appuie son hypothèse sur cette considération, que le poids atomique admis pour le carbone, ne s'accorde avec aucun des nombres trouvés par M. Regnault, pour la chaleur spécifique des diverses variétés de charbon ; tandis que, si l'on prend 33, pour l'équivalent du graphite, ce nombre s'accorde avec la capacité calorifique de cette espèce de charbon.

La décomposition que subit l'acide graphitique, sous l'influence de la chaleur, et, qui diffère de celle que le même agent fait éprouver au composé de M. Woehler, la difficulté de le purifier, et le peu de certitude qui, par suite, s'attache à sa formule, enlèvent beaucoup de force à l'hypothèse de M. Brodie.

Dans tous les cas, la possibilité d'obtenir, à l'aide du graphite, un composé qu'on ne peut préparer avec aucune autre variété de charbon, porte à croire, que le graphite constitue pour le carbone un véritable état allotropique ; — que cet état, d'ailleurs, soit ou non susceptible de former des combinaisons particulières.

Le diamant est du carbone très-pur, cristallisé dans le système cubique. Il a une tendance à affecter des faces courbes. Il brûle sans résidu dans l'oxygène, et donne alors de l'acide carbonique.

C'est le plus dur de tous les corps connus ; sa densité varie entre 3,5 et 3,55 ; ordinairement, les diamants sont

incolores, leur poussière est grise; ils sont très-réfringents. Le diamant ne se rencontrant point dans la nature aux lieux mêmes où il a pris naissance, mais dans des terrains d'alluvion formés très-vraisemblablement par la désagrégation des roches anciennes, on ne peut tirer de ses gisements aucune induction sur son mode de formation.

Il est fort probable que le graphite et le diamant sont deux états allotropiques, nettement séparés, d'un seul et même corps. Mais le diamant diffère-t-il du carbone ordinaire, autrement que par le fait même de la cristallisation? C'est un point difficile à résoudre, le carbone ordinaire étant comme le diamant, insoluble dans tous les dissolvants. Les différences de coloration et la propriété que possède le diamant de repasser, par une forte élévation de température, à l'état de carbone amorphe, pourraient seules faire pencher en faveur de cette hypothèse.

§ VI.

Des divers états allotropiques du silicium.

Malgré le peu d'analogie qu'on trouvait entre le silicium, le bore et le carbone, plusieurs chimistes avaient classé ces trois corps dans une même famille. Leurs prévisions ont été justifiées, et M. Deville a démontré le degré de parenté qui existe entre le carbone et le silicium, en observant ce dernier sous trois états distincts correspondant aux trois états du carbone.

Berzélius avait isolé le silicium du fluosilicate de potasse à l'aide du potassium. Il avait obtenu ainsi une poudre facilement combustible, attaquable par l'acide fluorhydrique, mais qui, étant calcinée, devenait inoxidable et inattaquable par l'acide fluorhydrique, à moins que celui-ci ne fût mêlé à de l'acide azotique. Il pensa que le silicium pouvait exister sous deux états allotropiques qu'il désigna par les symboles Si^{α} et Si^{β}.

M. Deville a démontré la vérité de cette hypothèse. En préparant de l'aluminium par la pile, avec des électrodes en charbon de cornue, il obtint une combinaison d'aluminium et de silicium. Celle-ci, traitée par l'acide chlorhydrique, abandonnait du silicium entièrement semblable au silicium calciné de Berzélius, à cette différence près que, dans le silicium de M. Deville, les propriétés négatives de ce métalloïde étaient bien plus marquées. M. Deville pensa que le silicium se trouvait, dans sa combinaison avec l'aluminium, dans un état analogue à celui du carbone dans la fonte, et que, par suite, le silicium qu'il isolait de cette combinaison, était analogue au graphite.

Depuis, M. Woehler en traitant de l'aluminium fondu par du chlorure de silicium, a pu préparer cette espèce de fonte en assez grande quantité. Il est donc facile aujourd'hui d'obtenir du silicium graphitoïde.

Enfin en appliquant au silicium la méthode à l'aide de laquelle il a obtenu le graphite, c'est-à-dire en faisant passer pendant longtemps du chlorure de silicium sur de l'aluminium fondu, M. Deville a obtenu du silicium cristallisé dans le système cubique, ayant une tendance

à revêtir des formes à facettes courbes, et assez dur pour couper le verre à la manière du diamant ordinaire.

Y a-t-il allotropie, ou simplement phénomène de polymorphisme dans les modifications du silicium?

L'analogie avec le carbone d'une part, et de l'autre. la résistance aux réactifs, plus grande pour le silicium graphitoïde que pour le silicium amorphe, nous permettent de considérer cet état du silicium comme une véritable modification allotropique de ce corps.

Quant à ce qui concerne le diamant de silicium, nous éviterons de nous prononcer, ainsi que nous l'avons déjà fait relativement au diamant du carbone.

§ VII.

Des états allotropiques du bore.

Le silicium ayant été obtenu, comme le carbone, sous trois états, il restait à compléter la série, en démontrant que le bore est susceptible de revêtir des états analogues. C'est ce qu'ont fait MM. Woehler et Deville (1).

Il résulte de leur travail :

1° Qu'en décomposant l'acide borique par le sodium, on obtient du bore amorphe, floconneux, très-inflammable, mais qui, cependant, perd cette dernière propriété lorsqu'on le calcine fortement.

2° Qu'en soumettant l'aluminium fondu à l'action d'un courant de chlorure de bore (comme pour le sili-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LII, 3e série.

cium), on obtient du bore graphitoïde, qui diffère du bore amorphe par sa plus grande résistance à l'action des réactifs. Ce bore paraît être cristallisé en prismes hexagonaux réguliers.

Enfin, en décomposant à une haute température, maintenue au moins pendant cinq heures, l'acide borique par l'aluminium, et en débarrassant le bore des impuretés qui le souillent, au moyen d'une série d'opérations décrites dans le Mémoire de MM. Deville et Woehler, on produit du bore cristallisé ou bore adamantin.

Ce bore est aussi réfringent et aussi beau que le diamant. Sous sa variété la plus dure, il peut même rayer ce dernier corps. Il cristallise en prismes à base carrée, ce qui le rend isomorphe avec l'étain.

Le carbone qu'il renferme toujours en proportions plus ou moins considérables, s'y trouve cristallisé, bien qu'à l'état isolé, il ne soit point isomorphe avec le bore.

§ VIII.

Des modifications allotropiques du fer et de son sesquioxide hydraté.

M. Schœnbein, en traitant le fer par de l'acide azotique monohydraté chargé de gaz nitreux, l'a rendu inattaquable par l'acide ordinaire, et, en le touchant ensuite avec une baguette de cuivre ou en le chauffant, il lui a redonné ses propriétés primitives. Ce fer, ainsi modifié, a reçu le nom de *fer passif*.

Depuis, M. Poggendorf a construit un élément de pile avec du fer actif et du fer passif.

Le fer actif fonctionne comme élément électro-positif, et le fer passif comme élément électro-négatif.

M. Péan de Saint-Gilles (1), a découvert dans l'hydrate et l'acétate de sesquioxyde de fer, diverses modifications allotropiques.

I. Lorsqu'on fait bouillir, pendant quelque temps, de l'hydrate de sesquioxide de fer, préparé à l'aide du perchlorure de fer et de l'ammoniaque, cet hydrate perd, peu à peu, la plupart de ses affinités, et se modifie complétement. Il est facile de s'en convaincre, en examinant les propriétés différentes qu'il possède avant et après l'ébullition.

Avant : Il est jaune, facilement soluble dans les acides azotique et chlorhydrique étendus ou concentrés. Quand on le calcine, il se déshydrate, répand une vive lumière et cesse d'être soluble dans les acides : en même temps, sa capacité calorifique diminue (Regnault).

Après : Il est rouge brique, et à peine soluble dans les acides concentrés. L'acide acétique et les acides azotique et chlorhydrique étendus le dissolvent; mais, les sulfates solubles et les acides concentrés précipitent cette dissolution. Chauffé au rouge, il ne produit pas le phénomène de l'incandescence.

Il restait à prouver que cette différence de propriétés ne tient pas à une déshydratation. A cet effet, M. Péan de Saint-Gilles a analysé l'hydrate desséché dans le vide,

(1) *Annales de physique et de chimie*, 1856, t. XLVI.

et, constamment, il a trouvé que cet hydrate contient alors 14,5 p. 100 d'eau.

Après avoir fait bouillir ce corps dans l'eau pendant deux ou trois minutes, il l'a analysé. Il ne contenait plus que 10,2 p. 100 d'eau : toutefois, il n'était point modifié.

Il l'a laissé bouillir ensuite pendant sept heures. Après ce laps de temps, cet hydrate était entièrement modifié, et, cependant, l'analyse indiquait encore 9,9 p. 100 d'eau.

La modification ne résulte donc pas d'une différence dans la quantité d'eau contenue par le sesquioxide de fer.

II. L'acétate de fer donne lieu à des phénomènes semblables. Quand il est chauffé, il perd, d'abord, un tiers de son acide, puis sa couleur se fonce, et, il peut être précipité par les sulfates solubles et les acides concentrés.

Si l'on prolonge l'ébullition, il se dépose à l'état d'hydrate modifié : toutefois, ce dépôt ne se produisant qu'après la disparition de l'acide acétique, on ne l'obtient qu'en élevant la température au-dessus de 100 degrés.

Des faits qui précèdent, M. Péan de Saint-Gilles conclut avec raison que l'hydrate de sesquioxide de fer peut exister sous deux états allotropiques distincts.

Cette expression d'*allotropiques*, employée par M. de Saint-Gilles, est d'accord avec notre définition de l'allotropie. En effet, au moyen des acides énergiques et bouillants, on parvient à dissoudre le sesquioxide modifié, et, par suite, à le transformer en hydrate de sesquioxide ordinaire.

M. Walter-Crum (1), en chauffant l'acétate d'alumine, a donné naissance à un hydrate d'alumine soluble, précipitable par l'acide sulfurique, et, presque entièrement dénué de ses propriétés basiques. Ce fait a beaucoup d'analogie avec ceux observés par M. Péan de Saint-Gilles sur l'acétate de sesquioxide de fer.

§ IX.

Nous aurions encore à parler des modifications diverses que peuvent subir les acides stanniques, tellureux, tellurique, tantalique, titanique, etc. Mais parmi ces modifications, celles de l'acide stannique méritent seules de fixer notre attention.

Acides stannique et métastannique.

L'acide stannique, préparé par la décomposition du bichlorure d'étain a pour formule SNH^2O^3 (2). M. Fremy le regarde comme monoatomique; mais la nature biatomique de l'étain et la nécessité où je suis de le regarder comme renfermant deux atomes d'hydrogène, afin de pouvoir lui appliquer la notation nouvelle, m'obligent à le considérer comme biatomique.

L'acide métastannique, préparé au moyen de l'acide azotique et de l'étain, a pour formule $SN^5H^{10}O^{15}$. L'équivalent exprimé par cette formule, sature une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XIII, p. 156.

(1) SN = 118 *biatomique.*

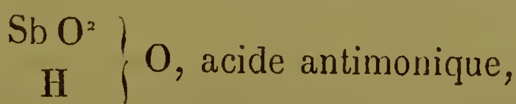
quantité de base, égale à celle saturée par le poids d'acide stannique auquel correspond la formule SNH^2O^3, l'hydrogène contenu par l'acide métastannique ne pouvant être entièrement remplacé par des métaux.

Ces deux acides diffèrent par leurs propriétés, — mais ce qui les distingue surtout, c'est la différence de leur équivalent.

On peut transformer l'acide métastannique en acide stannique. La transformation inverse n'a pas été opérée.

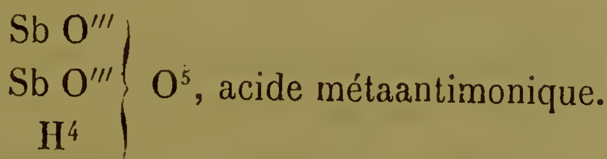
Ces deux acides sont donc sur la limite des corps que l'on doit considérer comme allotropes et de ceux que l'on est en droit de ranger parmi les isomères.

Nous ne nous arrêterons pas aux acides antimonique et métaantimonique. Ces corps diffèrent par leur composition, et présentent entre eux le même rapport que celui que l'on trouve entre les acides métaphosphorique et pyrophosphorique. On peut, en effet, les exprimer par les deux formules rationnelles :



$$\left.\begin{matrix} SbO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O, \text{ acide antimonique,}$$

et



$$\left.\begin{matrix} Sb\,O''' \\ Sb\,O''' \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^5, \text{ acide métaantimonique.}$$

§ X.

Des modifications allotropiques de l'acide tartrique.

Nous avons déjà dit que le pouvoir rotatoire d'une

substance est toujours lié d'une manière intime à sa forme cristalline, l'un et l'autre reconnaissant pour cause une certaine dissymétrie moléculaire.

Cette dissymétrie peut porter simplement sur le cristal, ou à la fois sur lui seul et sur chacune de ses molécules constituantes.

Dans le premier cas, on a affaire à un phénomène de polymorphisme, et dans le second à un phénomène d'allotropie ou d'isomérie.

Deux composés chimiquement semblables, qui ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire, doivent-ils être considérés comme isomères, ou, doit-on les regarder comme deux états allotropiques d'un même corps?

Prenons un exemple, celui de l'acide tartrique.

M. Biot avait établi que l'acide tartrique dévie le plan de polarisation, et communique cette propriété à ses sels. M. Mitscherlich, plus tard, examina le tartrate double et le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, qui paraissaient identiques, et qui, néanmoins, étaient, l'un actif et l'autre inactif sur la lumière polarisée.

M. Pasteur, en reprenant cette étude, constata que les paratartrates différaient des tartrates par l'absence de facettes hémiédriques. Toutefois, la cristallisation du paratartrate double de soude et d'ammoniaque lui offrit des cristaux qui présentaient ces facettes : seulement, les uns les présentaient à droite, et les autres à gauche.

Ayant opéré mécaniquement le triage de ces cristaux, il s'aperçut qu'ils étaient devenus actifs sur la lumière

polarisée, et déviaient le plan de polarisation en sens contraire.

M. Pasteur isola l'acide contenu dans les deux sels qu'il avait obtenus. Les deux acides étaient identiques sous le rapport chimique. Ils ne différaient que par la place de leurs facettes hémiédriques et le sens de leur pouvoir rotatoire.

Il a suffi de mettre ces deux acides en présence pour reproduire l'acide paratartrique.

En chauffant le paratartrate de cinchonine à 170°, M. Pasteur en transforma une portion en acide tartrique inactif, et incapable de se dédoubler, comme l'acide paratartrique, en deux acides actifs en sens inverse.

Il donna à ces quatre acides les noms d'acides *racémique*, — *lévo-racémique*, — *dextro-racémique*, et *tartrique-inactif*. Il les considéra comme quatre isomères.

Il était évident, en effet, que la faculté qu'ont ceux de ces acides qui sont actifs de n'acquérir leur pouvoir rotatoire qu'après avoir été dissous, et de le communiquer à leurs sels, ne permettait pas de voir en eux un phénomène de polymorphisme.

Néanmoins, en présence de l'identité des autres propriétés, les chimistes continuèrent à désigner ces acides sous le nom d'acide tartrique actif — (droit ou gauche), — ou d'acide tartrique inactif. C'était repousser, sinon en apparence, du moins, quant au fond, l'idée de M. Pasteur, qui considère ces acides comme isomères — (deux corps isomères se désignant d'ordinaire par deux noms différents).

Entre l'impossibilité de ranger les faits observés par

M. Pasteur dans le polymorphisme et la difficulté de les regarder comme des phénomènes d'isomérie, — on demeurait indécis.

Il suffit, je pense, pour mettre un terme à cette indécision, de définir, comme je l'ai fait, l'allotropie et l'isomérie. En cessant d'appliquer uniquement aux corps simples la première de ces expressions, — et en appelant également allotropes tous les corps simples ou composés, susceptibles d'affecter des états distincts qu'on puisse transformer l'un dans l'autre, — j'ai assigné, je crois, aux modifications observées par M. Pasteur, la place véritable qu'elles doivent occuper dans la science.

M. Pasteur a pu transformer l'acide tartrique droit en acide paratartrique, et conséquemment en acide tartrique gauche : il n'y a donc qu'un seul acide tartrique.

Cet acide est allotrope, et présente quatre états distincts :

α. Celui où il dévie à droite, et est hémièdre à droite ;

β. Celui où il dévie à gauche, et est hémièdre à gauche ;

γ. Celui où il n'a ni hémiédrie ni pouvoir rotatoire, bien qu'il contienne des groupes doués de ce pouvoir, mais d'une façon inverse ;

δ. Celui où, par suite de la disparition de toute dissymétrie, il a perdu non-seulement toute action directe sur la lumière, mais encore la faculté de se dédoubler en acides droit et gauche.

CHAPITRE II.

ÉTUDE DES CAS D'ISOMÉRIE LES PLUS REMARQUABLES.

§ I.

Je ne me propose point de passer en revue tous les faits connus d'isomérie ; une pareille œuvre nécessiterait un traité complet de chimie organique. Ainsi, je ne m'arrêterai point à décrire tous les faits d'isomérie isolés, tels que ceux que présentent les acides cyanique et cyanurique, le cyanate d'ammoniaque, la carbamide, l'urée, etc., etc.

Les corps isomères qui se rattachent à la série des acides gras seront le sujet de mon étude. Je choisirai les cas d'isomérie qui se rencontrent à chaque terme de la série, et l'on n'aura plus qu'à étendre aux autres séries parallèles (à celle des acides aromatiques, par exemple) les considérations que j'aurai émises.

Quels sont donc, parmi les corps qui se rattachent à la série des acides gras, les cas généraux d'isomérie les plus remarquables ?

1° Chaque terme contient un hydrocarbure à formule générale $C^n H^{2n}$. Tous ces hydrocarbures sont isomères.

2° Les hydrocarbures précédents jouissent de la propriété de s'unir d'abord à deux molécules de chlore, de brome ou d'iode, et de perdre ensuite, en totalité ou en partie, l'hydrogène qu'ils contiennent, en le remplaçant molécule par molécule, par un des métalloïdes que je viens de citer.

D'autre part, chaque terme de cette série contient un alcool dont on peut obtenir les éthers simples.

Ces éthers peuvent aussi échanger leur hydrogène pour du chlore ou du brome ; il en résulte des composés isomères avec plusieurs de ceux qui sont dus à l'action des mêmes métalloïdes sur les hydrocarbures, à formule générale $C^n H^{2n}$.

3° A chaque terme de cette série correspond une aldéhyde qui est isomère,

α, avec l'éther du glycol correspondant ;

β, avec l'alcool correspondant de la série des acides homologues de l'acide acrylique;

γ, avec l'acétone, qui forme le premier homologue inférieur de l'acétone qui lui correspond.

4° Chaque terme contient un alcool, et cet alcool est isomère d'un éther simple correspondant à une série qui est séparée de celle où se trouve l'alcool, par autant de termes moins un qu'il y a d'équivalents de carbone dans le radical de l'éther.

5° A chaque terme se trouvent au moins trois ammoniaques composées.

Celles de ces ammoniaques qui sont tertiaires sont isomères de l'ammoniaque primaire placée dans une série qui est séparée de la première par un nombre de termes égal,

A 1, si l'ammoniaque tertiaire se trouve dans la série la plus basse ;

A 3, si elle est dans la seconde série ;

A 5, si elle est dans la troisième,

Et ainsi de suite, en augmentant de DEUX à chaque terme.

On peut, du reste, produire une multitude d'ammoniaques isomères en échangeant, en totalité ou en partie, l'hydrogène de l'ammoniaque ordinaire par des radicaux différents.

6° A chaque terme de la série des acides gras, correspond un composé qui résulte de la combinaison d'un équivalent de l'aldéhyde du même terme avec un équivalent d'eau et un équivalent d'acide cyanhydrique.

Ce corps est isomère :

α, avec l'éther éthylique de l'acide amidé correspondant à l'homologue de l'acide glycolique placé dans la série en dessous ;

β, avec l'amide de l'homologue de l'acide glycolique placé dans la série en dessus,

γ, avec une troisième série de corps dont un seul, la *sarkosine*, est connu, mais dont les homologues doivent exister.

Il est encore un nombre immense de substances isomères. Je me bornerai à l'étude de celles que je viens de citer, car elles renferment les cas d'isomérie les plus généraux, les mieux connus.

J'aurais pu parler aussi des essences isomères de l'essence de térébenthine ; mais, parmi ces essences, les unes doivent la différence de leurs propriétés à une cause qui est la même que celle que nous avons passée en revue à l'occasion des carbures homologues à formule générale $C^n H^{2n}$.

Quant à celles de ces essences qui ont la même for-

mule rapportée au même volume de vapeurs, on ne connaît pas assez leurs réactions pour qu'il soit possible d'exprimer par des formules rationnelles satisfaisantes les différences qui les séparent.

Dans l'étude que je ferai de ces divers cas d'isomérie, je prendrai, pour chacun d'eux, un exemple choisi dans un terme quelconque de la série des acides gras, — et l'on n'aura qu'à appliquer aux autres termes ce que j'aurai dit de celui-là.

§ II.

Dérivés des hydrocarbures à formule $C^n H^{2n}$ *et des éthers simples.*

Nous nous sommes déjà suffisamment étendu (page 18), sur la nature de l'isomérie existant entre les divers carbures d'hydrogène, tels que

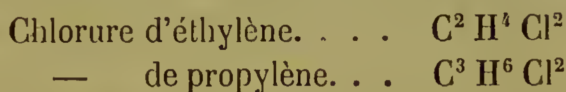
Le méthylène. . . .	$C\ H^2$
L'éthylène.	$C^2 H^4$
Le propylène. . . .	$C^3 H^6$

Il nous reste à examiner leurs dérivés et ceux des éthers simples correspondants.

A chaque carbure à formule C^nH^{2n}, correspond un alcool monoatomique qu'on peut même obtenir directement à l'aide de cet hydrocarbure.

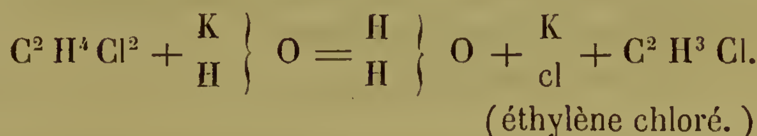
Au méthylène $C\ H^2$,	correspond l'alcool méthylique	$C\ H^4 O$
A l'éthylène $C^2 H^4$,	— l'alcool ordinaire	$C^2 H^6 O$
Au propylène $C^3 H^6$,	— l'alcool propylique	$C^3 H^8 O$

Chacun des hydrocarbures peut s'unir à deux molécules de chlore, et donner les corps suivants :



Chlorure d'éthylène. . . . $C^2 H^4 Cl^2$
— de propylène. . . $C^3 H^6 Cl^2$

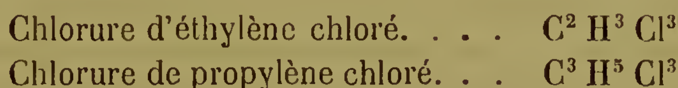
Ces composés se dédoublent sous l'influence de la potasse alcoolique en eau, chlorure de potassium, et éthylène ou propylène chloré,



$$C^2 H^4 Cl^2 + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \begin{matrix} K \\ cl \end{matrix} + C^2 H^3 Cl.$$

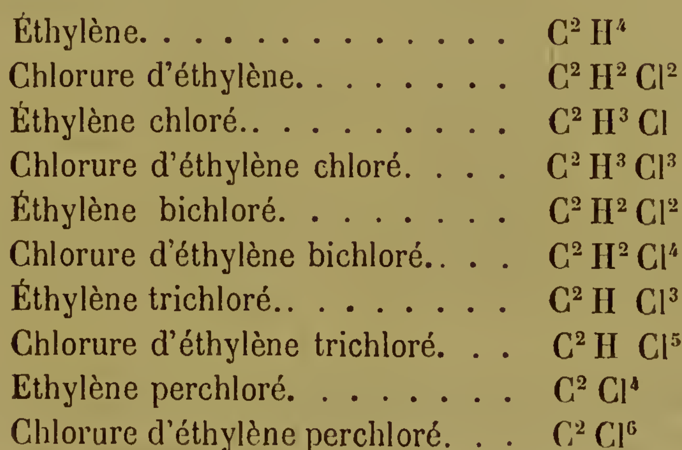
(éthylène chloré.)

Ces nouveaux composés chlorés peuvent à leur tour s'unir à deux atomes de chlore, et donner des chlorures chlorés.



Chlorure d'éthylène chloré. . . . $C^2 H^3 Cl^3$
Chlorure de propylène chloré. . . $C^3 H^5 Cl^3$

Ces nouveaux corps subissent, par la potasse, un dédoublement semblable à celui des chlorures et bromures primitifs : d'où résulte toute une série de corps qui est la suivante pour l'éthylène :



Éthylène.	$C^2 H^4$
Chlorure d'éthylène.	$C^2 H^2 Cl^2$
Éthylène chloré..	$C^2 H^3 Cl$
Chlorure d'éthylène chloré. . . .	$C^2 H^3 Cl^3$
Éthylène bichloré.	$C^2 H^2 Cl^2$
Chlorure d'éthylène bichloré.. . .	$C^2 H^2 Cl^4$
Éthylène trichloré..	$C^2 H \ Cl^3$
Chlorure d'éthylène trichloré. . .	$C^2 H \ Cl^5$
Ethylène perchloré.	$C^2 Cl^4$
Chlorure d'éthylène perchloré. . .	$C^2 Cl^6$

En faisant agir le chlore, sur l'éther chlorhydrique de l'alcool correspondant à l'éthylène, c'est-à-dire sur le chlorure d'éthyle, nous obtenons les composés suivants :

Chlorure d'éthyle.	$C^2 H^5 Cl$
Chlorure d'éthyle monochloré. .	$C^2 H^4 Cl^2$
Chlorure d'éthyle bichloré. . .	$C^2 H^3 Cl^3$
Chlorure d'éthyle trichloré. . .	$C^2 H^2 Cl^4$
Chlorure d'éthyle trétachloré. .	$C^2 H Cl^5$
Chlorure d'éthyle perchloré. .	$C^2 Cl^6$

Comme on le voit, les éthylènes mono, bi, tri, et perchlorés, n'ont pas d'isomères parmi les corps dérivés du chlorure d'éthyle ; mais il n'en est plus de même des chlorures d'éthylène mono, bi, tri et perchlorés, dont chaque terme a un isomère dans la série du chlorure d'éthyle, à l'exception du dernier qui est identique dans les deux séries. Le tableau suivant montre ces rapports.

Dérivés du chlorure d'éthylène.	Dérivés du chlorure d'éthyle.
	$C^2 H^5 Cl$
$C^2 H^4 Cl^2$	$C^2 H^4 Cl^2$
$C^2 H^3 Cl^3$	$C^2 H^3 Cl^3$
$C^2 H^2 Cl^4$	$C^2 H^2 Cl^4$
$C^2 H Cl^5$	$C^2 H Cl^5$
$C^2 Cl^6$	$C^2 Cl^6$

Chacun de ces termes diffère de son isomère par la faculté que possède celui dérivé du chlorure d'éthylène,

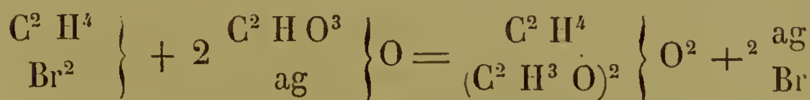
et que ne possède pas celui dérivé du chlorure d'éthyle, de perdre H Cl sous l'influence de la potasse, pour donner naissance à un corps qui représente de l'éthylène dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène seraient remplacés par du chlore.

Quelle est la cause de cette différence ?

M. Regnault avait supposé que le chlorure d'éthylène devait s'écrire, $C^2 H^3 Cl . HCl$, tandis que l'éther chlorhydrique chloré s'écrirait $C^2 H^4 Cl . Cl$.

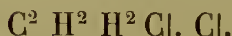
En admettant ainsi, qu'un équivalent de chlore se trouve dans le chlorure d'éthylène à l'état d'acide chlorhydrique, il expliquait l'action de la potasse.

Depuis, M. Wurtz est parvenu à engager, non pas le chlorure, mais le bromure d'éthylène (ce qui revient au même), dans une réaction dont la formule de M. Regnault ne rend pas compte. — Je veux parler de la transformation du bromure d'éthylène en glycol diacétique, transformation qu'on ne peut exprimer qu'en écrivant le bromure d'éthylène $C^2 H^4 Br^2$



$$\left.\begin{matrix} C^2 H^4 \\ Br^2 \end{matrix}\right\} + 2 \left.\begin{matrix} C^2 H O^3 \\ ag \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2 H^4 \\ (C^2 H^3 O)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2 \begin{matrix} ag \\ Br \end{matrix}$$

M. Wurtz, pour expliquer le cas d'isomérie qui nous occupe, admet deux types : il dérive la liqueur des Hollandais de l'un, et le chlorure de chloréthyle de l'autre :

1er TYPE	2e TYPE
 $C^2 M^2 M^2. M^2$	 $C^2 M^2 M^2 M. M.$
Radical éthylène	Radical ethyle
 $C^2 H^2 H^2. Cl^2$	 $C^2 H^2 H^2 H. Cl.$
	 $C^2 H^2 H^2 Cl. Cl.$

Telle est à peu près aussi notre opinion.

Dans le chlorure d'éthylène, nous pouvons bien remplacer successivement les quatre atomes d'hydrogène par quatre atomes de chlore ; mais, lorsque nous soumettons l'éthylène à l'action du chlore, il nous est impossible, quel que soit l'excès d'éthylène, de ne le combiner qu'à une seule molécule de chlore. Il nous est impossible d'introduire successivement dans ce composé, les deux molécules de chlore qu'il contient. Cela nous autorise à supposer que le chlorure d'éthylène ne renferme qu'un seul atome de chlore, mais que cet atome contient une quantité de matière double : en un mot, que le chlore intervient dans le chlorure d'éthylène, avec un équivalent égal à 71, et non à 35,5 la liqueur des Hollandais s'écrirait dans cette hypothèse $C^2 H^4$ [Cl. Cl] (1).

Comme, au contraire, dans le chlorure de chloréthyle, les deux molécules de chlore ont été introduites successivement, nous pouvons croire que ce corps contient réellement deux atomes de chlore ; ce métalloïde y inter-

(1) [Cl. Cl.] = Cl^2. = 71.

venant d'ailleurs avec son équivalent ordinaire. Ce composé s'écrirait : $C^2 H^4 Cl^2$.

La formule que je propose pour la liqueur des Hollandais, ne rend pas compte, je le sais, de la réaction observée par M. Regnault ; mais, n'a-t-on pas le droit de supposer qu'avant de se dédoubler en acide chlorhydrique et éthylène chloré, la liqueur des Hollandais subit une transformation dans l'arrangement de ses molécules, et répond à la formule $C^2 H^3 Cl$ [H. Cl] ? Cette supposition n'a rien de forcé.

M. Wurtz a constaté que l'affinité moléculaire de l'argent pour le brome peut opérer une modification dans le groupement du tribromure d'allyle, qui devient ainsi susceptible de se transformer en un composé glycérique. Pourquoi l'affinité du potassium pour le chlore ne déterminerait-elle pas une modification analogue dans l'édifice moléculaire de la liqueur des Hollandais ?

§ III.

De l'aldéhyde et de ses isomères.

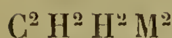
L'aldéhyde est isomère.

α, avec l'éther du glycol, ou oxide d'éthylène ;

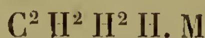
β, avec l'alcool acétylénique, récemment découvert par M. Berthelot.

L'isomérie de l'aldéhyde avec l'éther du glycol, est le cas d'isomérie le plus remarquable que présente l'aldéhyde. M. Wurtz l'explique en dérivant l'oxide d'éthy-

lène d'un des types que j'ai déjà mentionnés, et l'aldéhyde de l'autre.

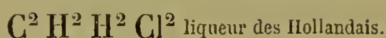

$C^2 H^2 H^2 M^2$

Radical éthylène.


$C^2 H^2 H^2 H. M$

Radical éthyle.


$C^2 H^2 H^2 H. Cl$ chlorure d'éthyle.


$C^2 H^2 H^2 Cl^2$ liqueur des Hollandais.


$C^2 H^2 H^2 Cl. Cl$ { chlorure de chloréthyle.


$C^2 H^2 H^2 O$ oxide d'éthylène.


$C^2 H^2 H^2 [OO]$ aldéhyde.

« Ainsi, dit-il, l'aldéhyde pourrait être considérée « comme un oxide, un protoxide, dans lequel l'oxygène « diatomique remplacerait non-seulement l'hydrogène « typique de l'hydrure d'éthyle, mais empiéterait sur le « radical lui-même. Telle est la signification de la for- « mule :

« $C^2 H^2 H^2 [OO]$ où l'on a posé $[OO] = O = 16$ (1). »

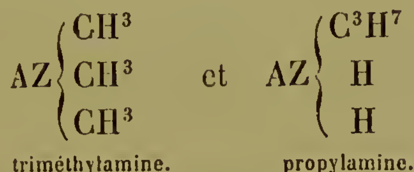
J'essayerai de compléter cette explication en montrant que la cause qui fait l'aldéhyde isomère de l'oxide d'éthylène est inverse de celle qui fait la liqueur des Hollandais isomère du chlorure de chloréthyle.

La différence entre ces deux derniers corps est due, en effet, à ce que l'équivalent du chlore s'est doublé dans le chlorure d'éthylène. L'isomérie de l'aldéhyde avec l'oxide d'éthylène, tient au contraire, à ce que, dans l'aldéhyde, l'équivalent de l'oxygène s'est dédoublé.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LVI.

damment que l'une d'elles est une ammoniaque tertiaire, et l'autre une ammoniaque primaire.

Les formules rationnelles



montrent très-bien les différences qui existent entre ces deux corps. Les radicaux qui y fonctionnent sont différents : le carbone intervient dans la triméthylamine pour trois équivalents, dont chacun est égal à 12, et, dans la propylamine pour un seul équivalent égal à 36.

§ V.

Isomérie de l'alcool et de l'oxide de méthyle.

Ce cas d'isomérie a été discuté dans la partie théorique de ce travail, je n'y reviendrai pas, et ce n'est que pour mémoire que j'en dis un mot ici.

§ VI.

Isomérie de l'uréthane, de l'alanine, de la lactamide et de la sarkosine.

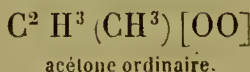
L'acide cyanhydrique, en se combinant à la fois à un équivalent d'aldéhyde et à un équivalent d'eau, donne naissance à l'alanine $C^3H^7AZO^2$. Ce corps est isomère : α, avec le carbamate d'éthyle (éther éthylique de l'acide

des aldéhydes dont la composition est la même que celle de certaines acétones inférieures. Nous en trouvons un exemple dans l'aldéhyde propionique et dans l'acétone ordinaire



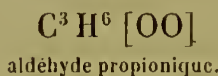
$C^3 H^6 [OO]$ acétone ordinaire. $C^3 H^6 [OO]$ aldéhyde propionique.

On se rend aisément compte de la différence de propriété de ces corps, en admettant que les acétones renferment un équivalent d'un radical d'alcool, au lieu et place d'un équivalent d'hydrogène de l'aldéhyde



$C^2 H^3 (CH^3) [OO]$

acétone ordinaire.



$C^3 H^6 [OO]$

aldéhyde propionique.

Dans cette hypothèse l'acétone contiendrait deux molécules de carbone, dont une sexatomique, et l'autre tétraatomique ; tandis que l'aldéhyde propionique contiendrait un seul atome de carbone octoatomique.

Il est, en outre, un grand nombre de substances assez mal connues, qui sont polymères de l'aldéhyde.

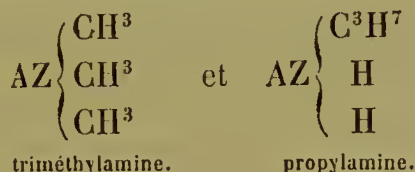
§ IV.

Des ammoniaques composées.

Je prendrai pour exemple la triméthylamine et la propylamine. Toutes deux ont pour formule brute $C^3 H^9 AZ$. On ne peut point transformer l'une de ces bases dans l'autre, et l'action de l'iodure d'éthyle établit surabon-

damment que l'une d'elles est une ammoniaque tertiaire, et l'autre une ammoniaque primaire.

Les formules rationnelles



montrent très-bien les différences qui existent entre ces deux corps. Les radicaux qui y fonctionnent sont différents : le carbone intervient dans la triméthylamine pour trois équivalents, dont chacun est égal à 12, et, dans la propylamine pour un seul équivalent égal à 36.

§ V.

Isomérie de l'alcool et de l'oxide de méthyle.

Ce cas d'isomérie a été discuté dans la partie théorique de ce travail, je n'y reviendrai pas, et ce n'est que pour mémoire que j'en dis un mot ici.

§ VI.

Isomérie de l'uréthane, de l'alanine, de la lactamide et de la sarkosine.

L'acide cyanhydrique, en se combinant à la fois à un équivalent d'aldéhyde et à un équivalent d'eau, donne naissance à l'alanine $C^3H^7AZO^2$. Ce corps est isomère : α, avec le carbamate d'éthyle (éther éthylique de l'acide

amidé, dérivé d'un homologue de l'acide glycolique placé dans la série qui est inférieure d'un degré à celle où se trouve la combinaison d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique).

β, avec la lactamide (amide de l'homologue de l'acide glycolique placé dans la série au-dessus).

γ, avec la sarkosine.

Parmi ces trois corps, l'un, le carbamate d'éthyle (uréthane), s'écrit : $\left.\begin{array}{r} AZ\,H^2\,(CO) \\ C^2H^3 \end{array}\right\} O$

l'autre, la lactamide, s'écrit : $\left.\begin{array}{r} AZ\,H^2\,(C^2H^4O) \\ H \end{array}\right\} O$

Mais il est difficile sinon impossible de trouver des formules rationnelles qui puissent rendre compte des différences de propriétés qu'on observe entre la lactamide, l'alanine et la sarkosine.

A défaut de formules rationnelles, on pourrait admettre que le carbone, l'hydrogène ou l'azote n'affectent pas le même état dans ces trois composés. Cela ne me paraît pas probable.

La sarkosine ne diffère de l'alanine, que par des propriétés de peu d'importance, et ces deux substances ne diffèrent pas non plus beaucoup de la lactamide, puisque toutes trois donnent, par l'acide nitreux, de l'acide lactique, de l'eau et de l'azote, selon l'équation.



$$C^3H^7AZO^2 + AZHO^2 = AZ^2 + H^2O + C^3H^6O^3.$$

Si les différentes propriétés de ces substances tenaient à l'état qu'y affectent leurs divers éléments, il devrait y avoir une distance très-marquée entre leurs caractères.

Si donc, nous n'avons aucune formule rationnelle capable d'exprimer ce cas d'isomérie, et, si d'ailleurs, les propriétés de ces composés ne sont point assez dissemblables pour que nous puissions admettre que leurs éléments constituants ne soient point au même état dans chacun d'eux ; il ne reste plus qu'une seule supposition plausible : celle qui ferait résulter la dissemblance de ces composés, de la place qu'occupent relativement les uns aux autres, les divers radicaux qui entrent dans leur constitution, et qui, dans cette hypothèse, seraient les mêmes pour tous trois.

S'il en était ainsi, nous devrions considérer ces trois corps comme trois états allotropiques distincts, d'un seul et même composé. Il est vrai que jusqu'ici, on n'a pu les transformer l'un dans l'autre ; mais l'on y parviendra sans doute, à moins toutefois qu'une étude plus approfondie de leurs réactions ne nous signale entre eux des différences plus tranchées que celles que nous connaissons aujourd'hui.

§ VII.

Existe-t-il des corps simples isomères ?

Cette question est impossible à résoudre dans l'état actuel de la science. Elle touche à l'hypothèse de l'unité de substance, et de la transmutation des métaux.

Tout ce qu'on peut affirmer, c'est qu'il n'est point absurde de supposer certains éléments isomères : c'est là, du moins, l'opinion de M. Dumas.

Ce chimiste s'appuie sur ce que les substances isomè-

res ont des équivalents identiques ou multiples les uns des autres.

Comme certains métaux ont le même équivalent (ainsi, le platine et l'iridium, l'osmium et l'or, etc.).

Et que, tous les équivalents des corps élémentaires représentent les multiples d'un nombre qui serait le *quart* de l'équivalent de l'hydrogène.

Il en conclut qu'il est possible qu'il n'existe qu'une seule substance, dont une première condensation produirait l'hydrogène, et, dont une condensation ultérieure produirait tous les corps (1).

(1) Dumas. *Cours de philosophie chimique*, p. 318. — Et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LV, p. 129.

CONCLUSION.

On prend, sous différentes acceptions, les mots *allotropie* et *isomérie*. Berzélius applique le premier de ces mots à un ensemble de phénomènes particuliers que présentent les corps simples ou composés. Plusieurs autres chimistes ne semblent pas d'accord sur le sens définitif et distinct qu'il faut attribuer à ces dénominations. A cet égard il règne une grande incertitude dans la science.

J'ai essayé de jeter quelque lumière au milieu de cette obscurité. Tous mes efforts ont été dirigés vers le même but. J'ai voulu préciser les mots : *allotropie*, *isomérie*, en donner une définition la plus claire possible, et une théorie satisfaisante.

Ai-je réussi? Mes définitions sont-elles en harmonie avec les phénomènes? N'aurai-je pas mieux fait de m'en tenir tout simplement à celles de Berzélius?

Dénommer des phénomènes, c'est les classer, c'est grouper sous un nom commun tous ceux qui se ressemblent.

Pour que la classification soit bonne, il est nécessaire que chaque groupe soit formé par des phénomènes qui

se ressemblent entre eux plus qu'ils ne ressemblent aux autres.

Or, le mot *allotropie* s'applique à un certain groupe de phénomènes, qu'on le prenne dans le sens de Berzélius ou dans celui que je lui attribue. Il en est de même du mot *isomérie.*

Que faut-il donc pour que les acceptions dans lesquelles on prend ces deux mots, pour que la classification qu'ils représentent soient exactes? Il faut, sans doute, que les faits groupés sous la désignation commune de phénomènes d'allotropie se ressemblent entre eux plus qu'ils ne ressemblent à ceux que l'on désigne sous le nom d'*isomérie*.

J'espère avoir clairement démontré que parmi les corps composés que j'ai passés en revue, il en est qui présentent des différences bien plus analogues à celles qu'on rencontre entre les divers états allotropiques d'un même élément, qu'à celles qui séparent deux véritables isomères, comme l'oxide de méthyle et l'alcool, par exemple. Il est évident que si, ne tenant pas compte de ces analogies et de ces différences, j'appliquais aux mots : *allotropie* et *isomérie* les acceptions de Berzélius, ma classification serait inexacte, fausse ; puisque celui de mes groupes auquel j'appliquerai le mot d'*isomérie* contiendrait des phénomènes qui se ressembleraient moins entre eux qu'ils ne ressembleraient à ceux renfermés dans le groupe désigné sous le nom d'*allotropie*.

Cet inconvénient, cette confusion plutôt, disparaît avec le sens nouveau que j'ai attaché à ces mots.

Quant à la théorie par laquelle j'ai tenté d'expliquer

le polymorphisme, l'allotropie et l'isomérie, elle n'a aucune valeur absolue. Ce n'est pas une vérité scientifique définitive. Je la donne pour ce qu'elle vaut. C'est une hypothèse dont je me suis servi, comme on a l'habitude de le faire dans les sciences, pour faciliter l'intelligence des faits. Je suis prêt à l'abandonner dès que j'en trouverai ou qu'on m'en présentera une plus satisfaisante.

TABLE DES MATIÈRES.



PREMIÈRE PARTIE.

DEUXIÈME PARTIE.

Paris.—Imprimé par E. Thunot et Ce, 26, rue Racine.